

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Ciências
ULisboa

**Desenvolvimento de Materiais de Cátodo à base de Polímeros
Condutores para Baterias de Ião Sódio**

Daniel Rúben Costa Reis Santos

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Dissertação orientada por:
Doutor Jorge Manuel Palma Correia (FCUL)

Agradecimentos

Passado cinco anos de intenso trabalho e estudo, aqui está a minha recompensa. Mas este feito não foi só meu e por isso, não posso deixar de agradecer a quem muito me influenciou nesta grande etapa da minha vida.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Jorge Correia, que me ajudou a dar os meus primeiros passos na investigação e na eletroquímica. Para além disso, a sua dedicação e a confiança depositada em mim, uma vez que não é qualquer pessoa que aceita um aluno que não é da área da química para realizar um processo de investigação nesta área, transformou-me numa pessoa diferente. Assim, queria agradecer-lhe do fundo do coração que não só me ajudou a descobrir o que eu quero continuar a fazer a nível profissional, mas também a nível pessoal e por isso um obrigado por todo este tempo que gastou em mim.

Em segundo lugar gostaria de reconhecer o grupo do Laboratório de Eletroquímica Interfacial, em particular às Professoras Ana Viana e Olinda Monteiro, que nunca se negaram a ajudar-me no trabalho experimental desta dissertação. Também quero agradecer ao Luís, Tânia e Rui por terem sido apoiantes quando estava a utilizar o efeito miragem e que me ajudaram em certos conceitos químicos. Um agradecimento em especial para a Inês que sempre foi a pessoa que mais me animou no laboratório e me influenciou a querer ser eletroquímico. Foi graças a ela que eu aprendi muito sobre a parte básica da eletroquímica, como por exemplo a montagem e polimento de elétrodos.

Aos meus amigos que me acompanharam durante estes cinco anos de intensa luta e stress, mostrando-me também que a faculdade não pode ser só trabalho.

Por último quero agradecer à minha querida família.

Aos meus queridos avós que sempre me incutiram a ciência em mim, principalmente a minha avó paterna. Graças a vocês, consegui realizar o meu processo académico até chegar à universidade sem nunca conhecer o que é uma negativa. Para além do mais, o carinho que vocês me deram foi fundamental para chegar até ao mestrado.

Ao meu querido Pai, que sempre me apoiou nas minhas decisões a nível académico, dando-me sempre conselhos sobre quais seriam as melhores escolhas para a minha vida profissional e que me tornou numa pessoa melhor.

À minha querida Mãe que apesar de ter passado muitas dificuldades, sempre se sacrificou pelo meu futuro e para que eu tivesse sempre tudo, sem nunca me faltar nada. O seu carinho foi essencial durante este meu percurso e durante os meus 23 anos.

Muito Obrigado.

Resumo

As baterias de íon sódio surgem como uma alternativa às baterias de íon lítio convencionais, mais baratas e mais abundante em termos de recurso. No entanto, o atraso na comercialização das mesmas está relacionado com o desenvolvimento de materiais catódicos com capacidade e potencial semelhante aos existentes nas baterias de íon lítio. Assim, este trabalho dedica-se ao desenvolvimento de novos materiais de cátodo à base de polímeros eletronicamente condutores capazes de incorporar íon sódio durante a descarga e sua expulsão durante a carga.

Os fluxos mássicos que ocorrem nos filmes poliméricos de polietilenodioxiotiéfeno dopados com poliestirenosulfonato são investigados por técnicas eletroquímicas, microgravimétricas e por efeito miragem. A sua morfologia e constantes dielétricas são analisadas, respetivamente, por microscopia de força atómica e por elipsometria *ex-situ*.

Estes filmes foram sintetizados potenciodynamicamente em meio aquoso com diferente número de ciclos e a duas velocidades de varrimento, e potenciostaticamente durante dois períodos de tempo. A caracterização dos filmes foi realizada em meio orgânico numa ampla janela de potencial.

A informação combinada das técnicas microgravimétricas e do efeito miragem permitiu a distinção entre fluxos de solvente e iónicos, sendo estes últimos avaliados quantitativamente através da ferramenta matemática de convolução temporal. Foi identificada a participação dominante do íon sódio (95%) nos fluxos iónicos. Os polímeros resistiram a 1000 ciclos de carga/descarga rápida, registando perda de massa inferior a 60%.

Estes dados suportam a existência de dopagem pseudo catiónica quasi-ideal, uma vez que a participação do catião sódio é completamente dominante durante o processo de conversão redox para filmes finos de PEDOT:PSS. Este facto, conjuntamente com um valor de capacidade específica superior a 60 mAh.g⁻¹, torna este material bastante competitivo comparativamente aos cátodos convencionais como é o caso da perovskite.

Palavras-Chave: Bateria de Ião Sódio, PEDOT:PSS, Dopagem Pseudo Catiónica, Efeito Miragem

Abstract

Sodium ion batteries appear as an alternative less expensive and more abundant than the conventional lithium ion batteries. However, the delay in their commercialization is related to the development of cathode materials with capacity and potential similar to those found in lithium ion batteries. Thus, this work is devoted to the development of new cathode materials based on electronically conductive polymers capable of incorporating sodium ion during discharge and their expulsion during charge.

The mass fluxes occurring in the polyethylenediothiophene polymer films doped with polystyrenesulfonate are investigated by electrochemical, microgravimetric and by mirage effect techniques. Their morphology and dielectric constants are analyzed, respectively, by atomic force microscopy and *ex-situ* ellipsometry.

These films were synthesized potentiodynamically in aqueous medium with different number of cycles and at two scanning rates, and potentiostatically for two time periods. The characterization of the films was carried out in organic medium in a wide window of potential.

The combined information of microgravimetric techniques and the mirage effect allowed the distinction between solvent and ionic fluxes, the latter being evaluated quantitatively through the mathematical tool of temporal convolution. The dominant participation of sodium ion (95%) in the ionic fluxes was identified. The polymers resisted at 1000 load / discharge cycles, with a mass loss of less than 60%.

These data support the existence of quasi-ideal pseudo-cation doping, since the participation of the sodium cation is completely dominant during the redox conversion process for PEDOT: PSS thin films. This, together with a specific energy value greater than $60\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, makes this material very competitive compared to conventional cathodes such as perovskite.

Keywords: Sodium Ion Battery, PEDOT:PSS, Pseudo Cationic Doping, Mirage Effect.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas.....	xii
Siglas e Acrónimos.....	xiii
Simbologia e Notações.....	xiv
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Motivação.....	3
1.3. Objetivos e estrutura da dissertação	4
Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos	4
2.1. Baterias.....	5
2.1.1. Bateria de ião lítio	6
2.1.2. Bateria de ião sódio	7
2.2. Polímeros eletronicamente condutores.....	9
2.2.1. Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)	11
Capítulo 3 - Componente Experimental	14
3.1. Detalhes Experimentais	14
3.1.1. Reagentes químicos e preparação de soluções	14
3.1.2. Células e elétrodos.....	15
3.2. Técnicas eletroquímicas e Metodologia Experimental.....	17
3.2.1. Voltametria Cíclica.....	17
3.2.2. Cronoamperometria.....	20
3.2.3. Eletromicrogravimetria.....	21
3.2.4. Deflexão de raio laser	23
3.2.5. Microscopia de força atômica	28
3.2.6. Elipsometria.....	29
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	34
4.1. Síntese, caracterização eletroquímica e microgravimetria do PEDOT:PSS.....	34
4.1.1. Crescimento potenciodinâmico	34
4.1.2. Caracterização eletroquímica e eletromicrogravimétrica dos filmes sintetizados potenciodinamicamente	36
4.1.3. Crescimento potencioestático.....	41

4.1.4. Caracterização eletroquímica e eletromicrogravimétrica dos filmes sintetizados potenciostaticamente	43
4.2. Análise dos fluxos iônicos durante a conversão redox do PEDOT:PSS em meio orgânico	45
4.2.1. Convolução temporal	47
4.3. Análise da morfologia e da espessura dos filmes potenciodinâmicos e potencioestáticos de PEDOT:PSS	50
4.4. Análise do processo de conversão redox durante a carga e descarga do PEDOT:PSS	53
4.4.1. Avaliação da perda de massa acumulada dos filmes poliméricos durante 1000 ciclos ..	58
4.5. Propriedades óticas e dielétricas de um filme de PEDOT:PSS	60
Capítulo 5 – Conclusões e Desenvolvimentos Futuros	61
Referências Bibliográficas	63

Índice de Figuras

Figura 1.1: Estimativa da partilha de energia renovável no TFEC, REN21 2018. Adaptado de ^[2]	1
Figura 1.2: Níveis de dióxido de carbono na atmosfera terrestre, NASA 2018. Adaptado de ^[3]	1
Figura 1.3: Potência instalada de armazenamento eletroquímico nas três últimas décadas, EUA, Department of Energy 2018. Adaptado de ^[8]	2
Figura 2.1: Esquema com diferentes tipos de ligação de células eletroquímicas. Adaptado de ^[18]	5
Figura 2.2: Esquema dos processos de descarga e de carga que ocorrem numa bateria secundária. Adaptado de ^[20]	5
Figura 2.3: Comparação entre os vários tipos de baterias recarregáveis no que concerne às densidades de energia volumétrica e específica.	7
Figura 2.4: Inserção do ião lítio e sódio na rede cristalina do cátodo. Adaptado de ^[31]	8
Figura 2.5: Esquema da cadeia polimérica dos polímeros eletronicamente condutores (exemplo para o poliacetileno). Adaptado de ^[43]	9
Figura 2.6: Ilustração da evolução da estrutura eletrónica do polímero com o aumento do seu grau de dopagem.	10
Figura 2.7: Estrutura do monómero EDOT e do polímero PEDOT. Adaptado de ^[49]	11
Figura 2.8: Mecanismo de crescimento do PEDOT. Adaptado de ^[52]	12
Figura 2.9: Estrutura do filme polimérico PEDOT:PSS. Adaptado de ^[49]	13
Figura 3.1: Célula eletroquímica utilizada para a síntese e caracterização do PEDOT:PSS e os seus respetivos elétrodos.	15
Figura 3.2: Célula eletroquímica utilizada nas medidas eletrogravimétricas e respetivos elétrodos. ...	16
Figura 3.3: Cuvette de Quartzo.	16
Figura 3.4: Eléctrodo de trabalho e eléctrodo secundário utilizados nos ensaios eletroquímicos de avaliação dos fluxos iónicos.	17
Figura 3.5: Potencial em função do tempo na voltametria cíclica. Adaptado de ^[48]	17
Figura 3.6: Voltamograma cíclico de um processo reversível de transferência de carga. Adaptado de ^[56]	18
Figura 3.7: Potencial em função do tempo na cronoamperometria. Adaptado de ^[56]	20
Figura 3.8: Potencial em função do tempo na cronoamperometria de duplo impulso. Adaptado de ^[56]	21
Figura 3.9: Deformação mecânica que ocorre no cristal de quartzo quando sujeito a um campo eléctrico.	21
Figura 3.10: Montagem da célula eletroquímica com o oscilador de frequência.	22
Figura 3.11: Esquema da deflexão de um feixe luminoso quando atravessa uma região com um determinado gradiente de índice de refração. Adaptado de ^[66]	23
Figura 3.12: Convenção do sinal da deflexão do feixe de luz colimado em ensaios de PBD. Adaptado de ^[67]	24
Figura 3.13: Esquema dos constituintes do efeito miragem.	26
Figura 3.14: Esquema do mecanismo retroativo de obtenção de imagem na AFM. Adaptado de ^[74] . .	29
Figura 3.15: Reflexão de uma luz linearmente polarizada numa superfície. Adaptado de ^[78]	30
Figura 3.16: Reflexão especular de um feixe de luz que incide num sistema com dois meios. Adaptado de ^[77]	31
Figura 3.17: Reflexão especular de um feixe de luz que incide num sistema com três meios. Adaptado de ^[77]	33
Figura 4.1: Voltamogramas cíclicos da síntese potenciodinâmica do PEDOT:PSS (10mM de EDOT e 0.1M de PSS), nas seguintes condições: a) $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 varrimentos de potencial; b) $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 varrimentos de potencial; c) $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 varrimentos de potencial.	34

Figura 4.2: Caracterização do eletrodo modificado em meio orgânico (0.1M NaClO ₄ :CH ₃ CN): a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, medida por eletromicrogravimetria.....	37
Figura 4.3: Caracterização de um filme de PEDOT:PSS, em (0.1M NaClO ₄ :CH ₃ CN), crescido em CVg a 20mV·s ⁻¹ com 3 varrimentos de potencial: a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, obtida por eletromicrogravimetria.	38
Figura 4.4: Caracterização de um filme de PEDOT:PSS, em (0.1M NaClO ₄ :CH ₃ CN), crescido em CVg a 20mV·s ⁻¹ com 5 varrimentos de potencial: a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, obtida por eletromicrogravimetria.	39
Figura 4.5: Caracterização de um filme de PEDOT:PSS, em (0.1M NaClO ₄ :CH ₃ CN), crescido em CVg a 50mV·s ⁻¹ com 5 varrimentos de potencial: a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, obtida por eletromicrogravimetria.	40
Figura 4.6: Cronoamperograma do crescimento potencioestático de PEDOT:PSS (10mM de EDOT e 0.1M de PSS) para um potencial anódico constante de 0.85V durante 10 e 20 segundos.	42
Figura 4.7: Caracterização de um filme de PEDOT:PSS, em (0.1M NaClO ₄ :CH ₃ CN), crescido em Eg a 0.85V durante 10 segundos: a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, obtido por eletromicrogravimetria.	43
Figura 4.8: Caracterização de um filme de PEDOT:PSS, em (0.1M NaClO ₄ :CH ₃ CN), crescido a 0.85V durante 20 segundos: a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, obtida por eletromicrogravimetria.	44
Figura 4.9: a) Voltamograma e defletograma de um filme CV _g (20mV·s ⁻¹ ; 3 ciclos). b) Defletograma de um filme CV _g (20mV·s ⁻¹ ; 5 ciclos). c) Defletograma de um filme E _g (0.85V; 20 segundos). (em 0.1M NaClO ₄ :CH ₃ CN)	46
Figura 4.10: Voltamograma e Defletograma em função do tempo, de um filme de PEDOT:PSS crescido potenciodinamicamente a 20mV·s ⁻¹ durante 3 ciclos de potencial.	47
Figura 4.11: Índice de refração em função da concentração de soluções de NaClO ₄ /CH ₃ CN.....	48
Figura 4.12: Funções de transferência utilizadas na convolução temporal, tendo em conta que a difusão das espécies é linear e semi-infinita	49
Figura 4.13: Defletograma experimental, a preto, e o defletograma gerado pela convolução temporal da corrente, a vermelho, do filme polimérico crescido a 20mV·s ⁻¹ com 3 ciclos de potencial.....	50
Figura 4.14: Imagens topográficas, obtidas por AFM (1µm x 1µm) e respetivos fatores de rugosidade da superfície do eletrodo modificado: a) CVg a 20mV·s ⁻¹ com 3 ciclos. b) CVg a 20mV·s ⁻¹ com 5 ciclos. c) Eg a 0.85V durante 20 segundos.....	51
Figura 4.15: Morfologia de riscos propositados em filmes de PEDOT:PSS e os seus respetivos perfis verticais obtidos por AFM, para os seguintes polímeros: a) CV _g a 20mV·s ⁻¹ com 3 ciclos. b) CV _g a 20mV·s ⁻¹ com 5 ciclos. c) E _g a 0.85V durante 20 segundos.....	52
Figura 4.16: Variação da densidade de corrente durante 50 ciclos correspondente à carga e descarga de um polímero sintetizado potenciodinamicamente a 20mV·s ⁻¹ com 3 ciclos de crescimento submetido a um E _c = -0.40V e um E _a = 0.40V (em 0.1M de NaClO ₄ :CH ₃ CN).	54
Figura 4.17: Variação da massa durante 50 ciclos correspondente à carga e descarga de um polímero sintetizado potenciodinamicamente a 20mV·s ⁻¹ com 3 ciclos de crescimento submetido a um E _c = -0.40V e um E _a = 0.40V (em 0.1M de NaClO ₄ :CH ₃ CN).	54
Figura 4.18: Evolução da densidade de corrente ao longo do tempo para dois ciclos completos de carga e descarga num meio que contém 0.1M de NaClO ₄ :CH ₃ CN , obtido por cronoamperometria de duplo	

impulso, considerando os seguintes filmes poliméricos: a) CV_g a $20mV \cdot s^{-1}$ com 3 ciclos de crescimento. b) CV_g a $20mV \cdot s^{-1}$ com 5 ciclos de crescimento. c) E_g a 0.85V durante 20 segundos..... 55

Figura 4.19: Evolução da densidade de carga ao longo do tempo para dois ciclos de carga e descarga num meio que contém 0.1M de $NaClO_4:CH_3CN$, obtido por cronoamperometria de duplo impulso, considerando os seguintes filmes poliméricos: a) CV_g a $20mV \cdot s^{-1}$ com 3 varrimentos de potencial. b) CV_g a $20mV \cdot s^{-1}$ com 5 varrimentos de potencial. c) E_g a um potencial anódico de 0.85V durante 20 segundos. 56

Figura 4.20: Evolução variação de massa ao longo do tempo para dois ciclos de carga e descarga num meio que contém 0.1M de $NaClO_4:CH_3CN$, obtido por cronoamperometria de duplo impulso, considerando os seguintes filmes poliméricos: a) CV_g a $20mV \cdot s^{-1}$ com 3 varrimentos de potencial. b) CV_g a $20mV \cdot s^{-1}$ com 5 varrimentos de potencial. c) E_g a um potencial anódico de 0.85V durante 20 segundos. 57

Figura 4.21: Perda de massa registada durante os 1000 ciclos de múltiplas cargas e descargas de 3 segundos para potenciais totais aplicados correspondentes a 0.80V e 1.20V, dos seguintes filmes de PEDOT:PSS: a) CV_g a $20mV \cdot s^{-1}$ com 3 ciclos de crescimento. b) CV_g a $20mV \cdot s^{-1}$ com 5 ciclos de crescimento. c) E_g a 0.85V durante 20 segundos. 58

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Vantagens e desvantagens das baterias de ião sódio face às de ião lítio.	8
Tabela 3.1: Reagentes utilizados no trabalho experimental, respetivas fórmulas químicas, marcas e pureza.	14
Tabela 4.1: Potenciais de picos de oxidação e de redução durante o crescimento potenciodinâmico dos filmes de PEDOT:PSS.....	36
Tabela 4.2: Potenciais de pico (E_p), carga transferida ($\Delta\sigma_q$) e factor de reversibilidade eletroquímica ($\Delta\sigma_q^R/\Delta\sigma_q^O$) da resposta voltamétrica dos filmes PEDOT:PSS crescidos potenciodinamicamente.	41
Tabela 4.3: Potenciais de pico (E_p), carga transferida ($\Delta\sigma_q$) e factor de reversibilidade eletroquímica ($\Delta\sigma_q^R/\Delta\sigma_q^O$) da resposta voltamétrica dos filmes PEDOT:PSS crescidos potenciostaticamente.	45
Tabela 4.4: Características morfológicas e espessura dos filmes de PEDOT:PSS.....	52
Tabela 4.5: Perda de massa dos filmes de PEDOT:PSS quando se aplica o potencial catódico e anódico apresentado.....	59
Tabela 4.6: Parâmetros elipsométricos do substrato de platina que compõe o eléctrodo de trabalho.....	60
Tabela 4.7: Valores do índice de refração e do coeficiente de extinção e comparação entre os parâmetros elipsométricos calculados e obtidos experimentalmente.....	60

Siglas e Acrónimos

AFM - Microscopia de Força Atômica, *Atomic Force Microscopy*

CV - Voltametria Cíclica, *Cyclic Voltammetry*

CV_g - Crescimento Potenciodinâmico *Cyclic Voltammetric growth*

ECP - Polímero Eletronicamente Condutor, *Electronically Conducting Polymer*

EDOT - 3,4-etilenodioxitiofeno

E_g - Crescimento Potenciostático, *Potentiostatic growth*

EQCM - Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo, *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*

PBD – Deflexão de Raio Laser ou Efeito Miragem, *Probe Beam Deflection*

PEDOT - Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

PEDOT:PSS - Poli(3,4-etilenodioxitiofeno): Poli(4-estirenosulfonato)

PSS - Poli(4-estirenosulfonato)

SCE - Eléctrodo Saturado de Calomelanos, *Saturated Calomel Electrode*

SHE - Eléctrodo Padrão de Hidrogénio, *Standard Hydrogen Electrode*

SPM – Microscopia de Varrimento de Sonda, *Scanning Probe Microscopy*

TFEC - Consumo Total de Energia Final, *Total Final Energy Consumption*

Simbologia e Notações

A - Área Ativa da superfície do eletrodo / Área dos eletrodos (cm^2)

$a_{\text{reagentes}}$ - Atividade dos Reagentes

a_{produtos} - Atividade dos Produtos da reação

C_f - Sensibilidade integrada na microbalança de cristal de quartzo ($1.63 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{Hz}^{-1}$)

c - Concentração de uma dada espécie ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

c_{O}^* - Concentração da espécie O na solução

D - Coeficiente de Difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

D_{O} - Coeficiente de Difusão da espécie O

D_{sal} - Coeficiente de Difusão do Sal

D^+ - Coeficiente de Difusão do Cátion

D^- - Coeficiente de Difusão do Ânion

E - Potencial de Equilíbrio de um Par Redox / Potencial Elétrico (V)

E^0 - Potencial Padrão de Redução

$E^{0'}$ - Potencial Formal

E_a - Potencial do Limite Anódico

E_c - Potencial do Limite Catódico

E_i - Potencial Inicial

E_f - Potencial Final

E_p - Potencial de Pico

E_p^a - Potencial do Pico Anódico

E_p^c - Potencial do Pico Catódico

\vec{E}_p^{inc} - Intensidade do Vetor Campo Elétrico do feixe incidente no plano paralelo ao plano de incidência ($\text{N} \cdot \text{C}^{-1}$)

\vec{E}_p^{ref} - Intensidade do Vetor Campo Elétrico do feixe refletido no plano paralelo ao plano de incidência ($\text{N} \cdot \text{C}^{-1}$)

\vec{E}_s^{inc} - Intensidade do Vetor Campo Elétrico do feixe incidente no plano perpendicular ao plano de incidência ($\text{N} \cdot \text{C}^{-1}$)

\vec{E}_s^{ref} - Intensidade do Vetor Campo Elétrico do feixe refletido no plano perpendicular ao plano de incidência ($\text{N} \cdot \text{C}^{-1}$)

e - Espessura (cm)

F - Constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$F(t)$ ou $F(x,t)$ - Função de Transferência

f_0 - Frequência de ressonância característica do cristal de quartzo usado (8MHz)

G - Condutância (Ω^{-1} ou S)

i - Intensidade de Corrente (A)

i_p^a - Intensidade de Corrente do Pico Anódico

- i_p^c - Intensidade de Corrente do Pico Catódico
- j - Densidade de Corrente ($A \cdot cm^{-2}$)
- j_p - Densidade de Corrente de Pico
- $j(t)$ - Densidade de Corrente no instante t
- K - Constante de Célula (cm^{-1})
- k_i - Coeficiente de Participação da espécie i para o fluxo iônico total
- k - Coeficiente de Extinção
- L - Comprimento do percurso ótico em frente do eletrodo (cm)
- l - Distância entre os eletrodos (cm)
- n - Índice de refração
- n_0 - Índice de Refração do eletrólito
- \hat{n}_1 - Índice de Refração (complexo) do substrato ou do filme polimérico
- $P_{instalada}$ - Potência Instalada (W)
- R - Constante dos Gases Perfeitos ($8.314472 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) / Resistência do meio eletrolítico (Ω)
- R_q - Rugosidade (nm)
- \hat{r}_p - Coeficiente de Reflexão de Fresnel no plano paralelo ao plano de incidência
- $\hat{r}_p^{0 \rightarrow 1}$ - Coeficiente de Reflexão de Fresnel da interface eletrólito-substrato no plano paralelo ao plano de incidência
- $\hat{r}_p^{0 \rightarrow 1 \rightarrow 2}$ - Coeficiente de Reflexão de Fresnel da interface eletrólito-filme-substrato no plano paralelo ao plano de incidência
- $\hat{r}_p^{1 \rightarrow 2}$ - Coeficiente de Reflexão de Fresnel da interface filme-substrato no plano paralelo ao plano de incidência
- \hat{r}_s - Coeficiente de Reflexão de Fresnel no plano perpendicular ao plano de incidência
- $\hat{r}_s^{0 \rightarrow 1}$ - Coeficiente de Reflexão de Fresnel da interface eletrólito-substrato no plano perpendicular ao plano de incidência
- $\hat{r}_s^{0 \rightarrow 1 \rightarrow 2}$ - Coeficiente de Reflexão de Fresnel da interface eletrólito-filme-substrato no plano perpendicular ao plano de incidência
- $\hat{r}_s^{1 \rightarrow 2}$ - Coeficiente de Reflexão de Fresnel da interface filme-substrato substrato no plano perpendicular ao plano de incidência
- T - Temperatura (K)
- t - Tempo (s)
- x - Distância entre o feixe de luz colimado e a superfície do eletrodo de trabalho (cm)
- $x(\tau)$ - Função que irá sofrer o processo de convolução temporal
- $y(t)$ - Função Convoluída
- z - Número de Eletrões envolvidos no processo redox
- z^+ - Carga do Catião
- z^- - Carga do Anião

β – Mudança de Fase da radiação provocada pela presença de um filme

Δ - Desvio de Fase (°)

Δf - Variação de Frequência (Hz)

Δm - Variação de Massa (g)

$\partial n/\partial c$ - Variação do Índice de Refração da solução causado pela Variação da Concentração ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^3$)

$(\partial n/\partial c)_i$ - Variação do Índice de Refração da solução causado pela Variação da Concentração da espécie i

$\partial c_i/\partial x$ - Gradiente de Concentração da espécie i perpendicular à superfície do eletrodo ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$)

η - Viscosidade (Pa·s)

θ - Ângulo de Deflexão do feixe luminoso (rad)

$\theta(x, t)$ - Ângulo de Deflexão do feixe de luz ao instante t que atravessa o meio à distância x do eletrodo. Valor experimental ou obtido pela convolução temporal da corrente elétrica

Λ - Condutividade Molar ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ou $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)

λ - Comprimento de Onda da radiação do feixe de luz (cm)

μ_q - Módulo de Deformação do quartzo ($2.947\times 10^{11}\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^2$)

v - Velocidade de Varrimento ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)

v_i - Valor Estequiométrico de Balanceamento Mássico de cada participante na reação

σ_q - Densidade de Carga ($\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)

ρ - Resistividade do meio eletrolítico ($\Omega\cdot\text{cm}$) / Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) / Coeficiente Complexo de Reflexão

ρ_q - Densidade de quartzo ($2.648\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

φ_0 - Ângulo de incidência (°)

φ_1 - Ângulo de Propagação da luz no substrato (°)

χ - Condutividade Elétrica ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ou $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Ψ - Ângulo azimutal (°)

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Enquadramento

O crescimento populacional verificado nas últimas décadas, traduziu-se num aumento da exploração dos recursos naturais de origem fóssil. Como forma de utilizar os combustíveis fósseis com moderação, está a realizar-se uma mudança para métodos capazes de gerar eletricidade sem a sua contribuição.

Atualmente os sistemas de geração renovável para a produção de energia surgem como preferência, face aos sistemas de geração energética ^[1] por meio fóssil com o intuito de tentar minimizar, principalmente, os níveis de dióxido de carbono na atmosfera terrestre. De acordo com a REN 21 ^[2], o ano de 2016 foi caracterizado por um incremento significativo na capacidade de produção de energia através de fontes renováveis, bem como pela descida de custos, que consequentemente provocou um aumento de investimentos e avanços tecnológicos. Contudo, os progressos apenas se verificam em países desenvolvidos e em certas regiões asiáticas. Ainda assim, apesar da rápida expansão da energia renovável, particularmente da solar fotovoltaica e da eólica, os combustíveis fósseis continuam a constituir uma maioria, esmagadora, do consumo total de energia final (*Total Final Energy Consumption*, TFEC) como mostra a Figura 1.1.

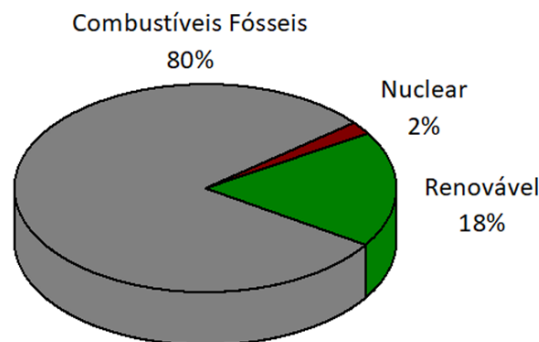


Figura 1.1: Estimativa da partilha de energia renovável no TFEC, REN21 2018. Adaptado de ^[2].

Posto isto, a predominância da energia obtida através de fontes não renováveis está a aumentar exponencialmente os níveis de CO₂ atmosférico ^[3], como ilustrado na Figura 1.2, pondo em causa o clima, os ecossistemas e a saúde das diversas populações que habitam no globo terrestre.

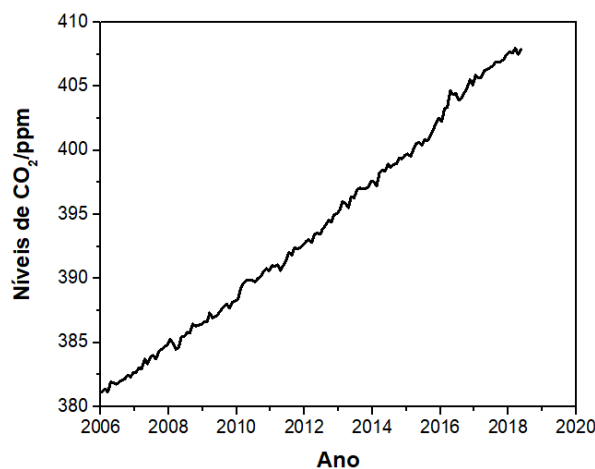


Figura 1.2: Níveis de dióxido de carbono na atmosfera terrestre, NASA 2018. Adaptado de ^[3].

Algumas razões que contribuem para a presença de níveis elevados de dióxido de carbono podem estar relacionadas com as dificuldades associadas aos sistemas renováveis *stand alone*, como é o caso de sistemas fotovoltaicos e de sistemas eólicos, uma vez que os seus recursos são, respetivamente, intermitentes e imprevisíveis [4]. Para além disso a presença de flutuações no fornecimento de energia e de carga, através da rede, tem como consequência a criação de desequilíbrios entre o sistema e a carga necessária para satisfazer um determinado indivíduo. Este facto leva a que muitos dos países, para resolver tais acontecimentos, apostem em centrais fósseis para garantir um balanço entre a produção e o consumo energético [5].

Outro modo de manter o equilíbrio entre a produção e o consumo de energia, tendo em conta a não utilização de qualquer tipo de combustíveis fósseis, é através do armazenamento energético. Este permite que a energia seja armazenada quando há excesso de oferta sendo também capaz de fornecer a energia previamente recolhida às cargas com o objetivo de compensar o déficit energético [6]. Para além disso, o armazenamento energético cumpre outras funções, tal como o aumento do fator de potência e da eficiência e qualidade de um dado sistema.

Hoje em dia existem diversos tipos de processos de armazenamento energético, sendo as baterias um dos mais frequentes a ser aplicado em diversos sistemas renováveis [7]. Como mostra a Figura 1.3, durante a última década, as instalações de armazenamento eletroquímico cresceram exponencialmente, com a rápida diminuição de custos e melhorias no desempenho de energia [8], face ao final do século XX e início do século XXI.

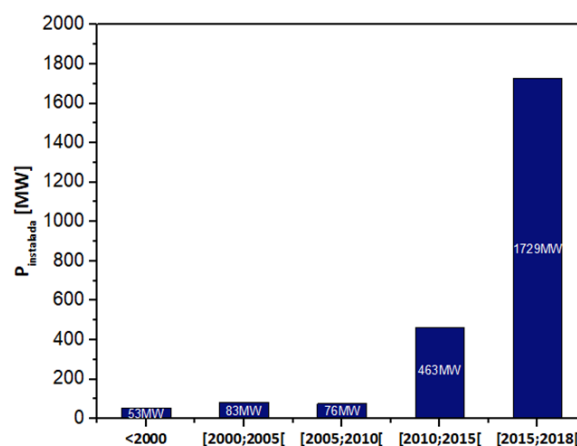


Figura 1.3: Potência instalada de armazenamento eletroquímico nas três últimas décadas, EUA, Department of Energy 2018. Adaptado de [8].

No entanto, as baterias não são uma tecnologia tão recente como esperado, pois, a primeira a que se tem registo, surgiu muito antes da descoberta do conceito de eletricidade, em 1600, pelo físico inglês William Gilbert [9]. O artefacto, fora encontrado em 1936 perto de Bagdad, pertencente ao período Parta ou Sassaniano (250 aC – 650 dC). Esta consiste num frasco de argila preenchido com uma solução de ácido acético, onde se mergulhava uma haste de ferro coberta com um cilindro de cobre [10].

Com o desenvolvimento de novos conceitos físicos e químicos, Alessandro Volta [11] publicou, em 1800, uma bateria disposta em camadas de prata, zinco e panos embebidos em cloreto de sódio aquoso. Anos mais tarde, John Daniell, em 1836, concebeu uma pilha constituída por duas semi-células eletroquímicas conectadas entre si através de uma ponte salina. A primeira era formada por um ânodo de zinco mergulhado numa solução de sulfato de zinco, enquanto a outra era composta por um cátodo de cobre mergulhado em sulfato de cobre II. Gaston Planté, em 1859, desenvolveu a primeira bateria recarregável com baixa densidade energética à base de chumbo em meio ácido, seguindo-se, em 1886, uma bateria,

constituída por zinco e dióxido de manganês, criada por Georges Leclanché. Mais tarde, em 1899 Walmar Jungner desenvolveu as baterias de níquel-cádmio.

No início do século XX, Thomas Edison ^[11] inventou uma bateria recarregável formada por elétrodos de níquel, um invólucro de ferro e que usava hidróxido de potássio como eletrólito. Contudo, esta bateria foi descontinuada devido a fugas e a problemas relacionados com uma rápida descarga num curto período de tempo. Em 1930 ^[12] surgiram as baterias alcalinas através de Samuel Ruben que criou a pilha seca de mercúrio. No ano de 1949, Lew Urry inventou a bateria alcalina de manganês que ainda é utilizada devido à sua elevada capacidade de armazenamento. Mais tarde, em 1950, Samuel Ruben e Phillip Mallory ^[13] melhoraram a pilha de Leclanché, tornando-a mais compacta e mais duradoura. Assim, surgiu uma nova bateria alcalina de manganês.

Em 1967 ^[11], realizaram-se estudos sobre uma bateria à base de níquel-hidreto metálico. Com a descoberta de um novo hidreto, na década de 80, conseguiu-se pôr fim às instabilidades destas baterias, sendo introduzidas no mercado com o intuito de substituir as baterias de Ni-Cd. No final do século referido, foi comercializada a primeira bateria de ião lítio produzida pela Sony. Contudo, esta bateria apareceu, em 1967, quando um laboratório (*Bell Labs*) ^[14] desenvolveu um ânodo de grafite como alternativa ao elétrodo de lítio metálico. Com a evolução tecnológica, estão a ser estudadas outro tipo de baterias, como por exemplo as de ião potássio e ião sódio, com objetivo de reestruturar o mercado de armazenamento energético.

1.2. Motivação

Tendo em conta todos os problemas, referidos no enquadramento, é urgente a utilização de centrais de energia renovável e sistemas renováveis que permitam satisfazer as necessidades energéticas da população. Como foi mencionado, um dos principais problemas das energias renováveis é a flutuabilidade temporal do recurso onde este é explorado por um determinado sistema renovável. Com isto, para se poder satisfazer as necessidades energéticas de uma comunidade deve-se incluir um dispositivo no sistema que permita acompanhar a flutuabilidade e armazenar o excesso de produção do sistema. Assim, para resolver este transtorno, uma das apostas mais fortes em termos tecnológicos são as baterias uma vez que com a sua eficiência e densidade energética, conseguem acompanhar as flutuações na rede elétrica, e sendo por isso perfeitas para aplicações em média e larga escala ^[15].

Uma das baterias convencionais mais utilizada é a bateria de ião lítio, porém, na última década, a procura do lítio aumentou drasticamente e o seu consumo cresceu entre 7 a 10% por ano ^[16]. Este aumento no mercado, envolve a extração do material de minérios recalcitrantes, o que traduz maiores custos de produção destas baterias. Uma variante deste tipo de bateria de ião alcalino é a bateria de ião sódio, que é utilizada, maioritariamente, para aplicações onde o peso e a energia específica são menos determinantes. No entanto, a sua demora na comercialização prende-se com o estágio de desenvolvimento dos materiais de cátodo destes dispositivos, que ainda que semelhantes aos usados nas baterias de ião lítio, mas que têm de estar concebidos para a troca de um ião de maior dimensão.

Deste modo, e considerando que o material de ânodo é à base de sódio, a estrutura catódica, durante os processos de carga/descarga da bateria, tem de ser suficientemente estável de modo a incluir toda a gama de tensões no qual a bateria pode funcionar. Posto isto, com a utilização de um polímero eletronicamente condutor (*Electronically Conducting Polymer, ECP*) no cátodo, a troca iónica poderá influenciar positivamente a bateria de ião sódio através de uma maior presença do catião nos fluxos de massa do sistema.

1.3. Objetivos e estrutura da dissertação

A presente dissertação tem como principal objetivo a investigação dos processos de transferência de massa envolvidos na conversão redox de polímeros eletronicamente condutores com dopagem pseudocatiônica, no que concerne à permuta de cátions sódio. Assim, foram eletrosintetizados e caracterizados filmes finos de poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS), em substratos de platina a partir de soluções aquosas e não aquosas, respetivamente.

A formação destes filmes foi acompanhada por técnicas eletroquímicas, óticas e eletromicrogravimétricas, que permitiram verificar a natureza dos filmes formados, massa, rigidez e as constantes dielétricas. Os fluxos de massa que ocorrem durante os processos de carga e descarga, foram avaliados pelas mesmas técnicas eletroquímicas e microgravimétricas assim como por efeito miragem que identifica a extensão da participação do cátion durante este processo. Para completar a caracterização dos filmes analisou-se a morfologia e a espessura através de microscopia de força atômica.

Sabendo que o filme formado será utilizado numa bateria de ião sódio é deveras importante estudar a sua viabilidade energética. Assim, para demonstrar a sua exequibilidade energética é comparada, na conclusão, com uma perovskite utilizada numa bateria de ião lítio.

Para facilitar a leitura da dissertação, esta encontra-se organizada da seguinte forma:

- O presente capítulo (Capítulo 1) introduz o enquadramento geral da geração de energia renovável e do armazenamento energético, seguido do tipo de armazenamento que será abordado nesta dissertação e do seu contexto histórico. Também está evidenciada a motivação que levou a realizar este projeto de investigação e os objetivos deste projeto;
- O Capítulo 2 fundamenta os conceitos teóricos relativos ao tipo de baterias para o qual o cátodo será aplicado, bem como, a designação do material constituinte da componente da bateria em estudo;
- O Capítulo 3 sumaria a componente experimental do projeto (reagentes químicos e materiais eletroquímicos) e apresenta a descrição das metodologias, a sua aplicação na dissertação e os equipamentos utilizados nas mesmas;
- O Capítulo 4 denota o conjunto de resultados obtidos na presente dissertação decorrentes da aplicação das metodologias descritas no capítulo anterior;
- O Capítulo 5 resume as principais conclusões desta dissertação e apresenta, igualmente, os desenvolvimentos futuros a nível do material catódico.

Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos

Neste capítulo estão presentes os conceitos teóricos que compreendem o trabalho experimental. Em primeiro lugar, são descritos os conceitos gerais e o funcionamento de uma bateria de ião alcalino, seguido de duas baterias deste tipo: a bateria de ião lítio, que foi a primeira a ser aplicada em sistemas, e a bateria de ião sódio, que é o ponto fulcral desta dissertação. Nesta será evidenciado o principal problema que prende a sua comercialização. Em segundo lugar, é abordado o tipo de material utilizado para o desenvolvimento do cátodo. Neste caso é empregue um polímero eletronicamente condutor que serve de apoio para os processos que ocorrem durante a descarga e a carga da bateria. Por sua vez, é descrito o ECP utilizado.

2.1. Baterias

A bateria é um dispositivo que converte diretamente a energia química contida nos seus materiais ativos em energia elétrica, por meio de uma reação eletroquímica de oxidação-redução (redox) ^[15]. Por outras palavras, este dispositivo é composto por várias células eletroquímicas conectadas eletricamente ^[17], em série, paralelo ou numa combinação com células em série e em paralelo, dependendo da tensão e da capacidade que se quer fornecer a uma determinada carga. As baterias que possuem células eletroquímicas dispostas em série ^[18], são mais eficientes em comparação com as baterias constituídas pelas restantes conexões referidas visto que as suas células podem conter apenas coletores de corrente (células eletroquímicas bipolares) que servem simultaneamente como cátodo e como ânodo. No caso da conexão em paralelo ^[19], os cátodos e os ânodos estão ligados entre si o que permite a existência de uma maior corrente, mantendo o seu potencial, em relação às conexões em série. Na Figura 2.1, está presente um esquema com os três tipos de células referidas.

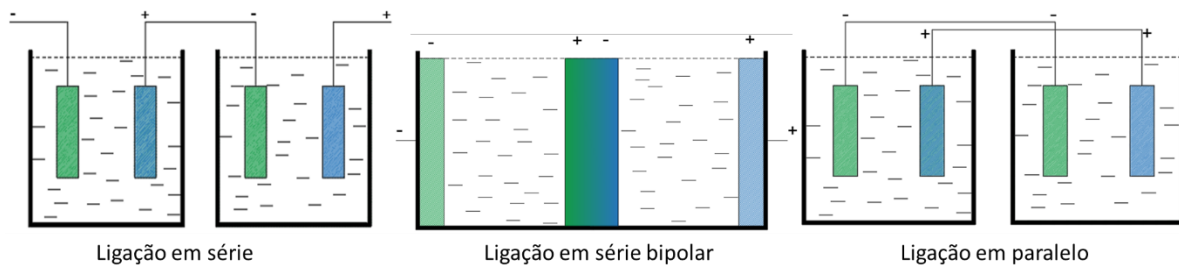


Figura 2.1: Esquema com diferentes tipos de ligação de células eletroquímicas. Adaptado de ^[18].

Posto isto, a bateria tem duas classificações: Pode ser uma bateria primária, que tem como papel converter a energia química em energia elétrica apenas uma única vez; Ou pode ser uma bateria secundária ou recarregável, que converte energia elétrica em energia química para além de conseguir fazer a operação contrária ^[15]. As vantagens destas últimas estão relacionadas com o próprio processo eletroquímico, uma vez que envolve a transferência de iões entre os elétrodos por um meio interno (eletrólito) e a passagem de eletrões por um circuito externo ^[20]. No entanto, como referido, a bateria secundária tem um processo de conversão energético reversível, sendo necessário a existência de dois processos eletroquímicos (um de descarga e um de carga) como é evidenciado na Figura 2.2, de forma a que a estrutura do sistema elétrodo/eletrólito possa ser completamente regenerada após cada ciclo de descarga/carga.

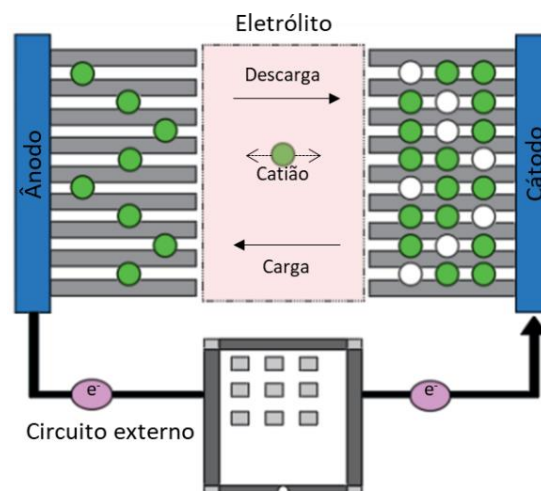


Figura 2.2: Esquema dos processos de descarga e de carga que ocorrem numa bateria secundária. Adaptado de ^[20].

Tomando como exemplo uma bateria de íon alcalino ^[21], o processo de descarga resulta na geração de cátions para o eletrólito e de elétrons para um circuito externo. Esta formação de íons positivos e de elétrons dá-se pelo simples facto da ocorrência de oxidação no ânodo. Seguidamente, há uma migração das espécies catiónicas para o cátodo onde serão compensadas pelos elétrons provenientes do circuito externo, dando-se a redução do cátodo, produzindo uma corrente elétrica. Por outro lado, durante o processo de carga, é aplicada uma corrente, através de um carregador, que conduzirá o processo eletroquímico de modo a transferir elétrons, pelo circuito externo, do cátodo para o ânodo.

Para permitir os processos de carga e descarga evidenciados, uma bateria secundária deve ser constituída por quatro componentes internos essenciais ^[22]:

- O ânodo (em descarga^a) ou eléctrodo negativo, é a componente onde ocorre a oxidação da reação eletroquímica e tem como principal função a cedência de elétrons ao circuito externo, durante o processo de descarga da bateria;
- O cátodo (em descarga) ou eléctrodo positivo, é a componente onde ocorre a reação eletroquímica de redução e tem como função a aceitação dos elétrons provenientes do circuito externo, durante o processo de descarga;
- O eletrólito ou condutor iónico é um ambiente eletrolítico que serve como um meio para a transferência de íons entre o ânodo e o cátodo. Normalmente, é um meio orgânico com sais dissolvidos para facilitar a condutividade iónica. Em algumas baterias, utilizam-se eletrólitos sólidos que são condutores iónicos à temperatura de operação da célula eletrolítica;
- O separador ^[23] é um material isolador que está inserido com o eletrólito e que condiciona o movimento de íons entre os eléctrodos. Para além disso, também serve como uma barreira entre o ânodo e o cátodo nas associações de células eletroquímicas.

Com a evolução tecnológica, conseguiram-se sintetizar novos materiais de ânodo e de cátodo que permitiram o desenvolvimento de baterias secundárias tais como baterias de íon lítio ^[24] e de íon sódio ^[25]. As baterias, atualmente, são utilizadas nas áreas que envolvem produção ou consumo energético, sendo os casos mais exemplificativos, eletrodomésticos, dispositivos portáteis, injeção elétrica na rede ^[22], etc. Por sua vez, uma grande característica das mesmas e que faz competição com os motores de combustão no setor automóvel é o facto do processo ser totalmente eletroquímico, ou seja, não existe limitação causada pelo ciclo de Carnot ^[15] o que garante uma maior eficiência global do processo de geração de energia.

2.1.1. Bateria de íon lítio

As baterias de íon lítio foram as primeiras baterias de íon alcalino a serem desenvolvidas e comercializadas. Atualmente, as baterias de íon lítio são as baterias secundárias mais populares, estando presentes em vários dispositivos, devido à sua elevada capacidade para armazenar energia. O lítio por ser um dos metais mais leves e mais eletronegativos ($E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04\text{V}$) ^[26], permitiu conceder à bateria vários aspetos como por exemplo elevada densidade energética, elevados potenciais nominais e baixa auto-descarga. Realizaram-se vários estudos ^[27] para a obtenção de novos materiais de ânodo e cátodo que, ao conseguirem a transferência mais eficiente de cátions de lítio entre os eléctrodos negativo e positivo, permitiram aperfeiçoar algumas características destes dispositivos. Posto isto, a elevada

^a É importante mencionar que o ânodo nem sempre é designado por eléctrodo negativo, tal como o cátodo também não é sempre designado por eléctrodo positivo numa bateria recarregável. Neste tipo de baterias, a nomenclatura dos eléctrodos depende dos processos de descarga e de carga que ocorrem no sistema. Para além disso, o ânodo também pode ser designado por dador de elétrons, enquanto o cátodo é designado por aceitador de elétrons.

energia específica ($>200\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) e densidade volumétrica ($\approx 400\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$) das baterias de ião lítio [28], até agora comercializadas, tornaram-se atrativas para aplicações sensíveis ao peso e ao volume da bateria.

Para além disso, esta tecnologia [29] oferece uma baixa taxa de auto-descarga (menos de 10% por mês), um elevado ciclo de vida (maior que 1000 ciclos de descarga/carga) e um amplo intervalo de temperaturas a que é capaz de operar (descarga entre -20°C a 60°C e carga entre 0°C a 45°C). Porém, as baterias de ião lítio também têm certas desvantagens [30] entre as quais a degradação dos componentes a uma elevada temperatura e perdas de capacidade, resistivas e térmicas quando se encontra sobrecarregada.

2.1.2. Bateria de ião sódio

As baterias de ião sódio [31] surgiram entre 1980 e 1990, quando algumas companhias americanas e japonesas desenvolveram uma bateria, tendo como base a bateria de ião lítio, onde uma liga de sódio-ferro e um composto de óxido sódio-cobalto com estrutura do tipo P2 ($\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$) [32], foram utilizados como ânodo e cátodo respetivamente. Presentemente, e devido à pouca abundância do lítio na crosta terrestre (20ppm) [33] e aos elevados custos de materiais de elétrodo para a bateria de ião lítio (12k€/tonelada) [34], está a estudar-se, a substituição do lítio pelo sódio, pois este metal alcalino é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre (2.75%) [33] e o custo dos materiais de elétrodo são muito menores (120€/tonelada) [34]. Com o estudo e desenvolvimento de novos materiais de ânodo e cátodo, surgiram no ano de 2014 e 2015, respetivamente, dois protótipos de baterias de ião sódio. O primeiro [35] fora produzido pela *Aquion Energy*, tendo água do mar como eletrólito, óxido de manganês como cátodo e um material à base de carbono como ânodo, sendo desenvolvida para aplicações em *microgrids*. O segundo protótipo [36] foi desenvolvido por investigadores do centro RS2E (*Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie*), no formato 18650, possuindo $90\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ de densidade energética e capaz de mais de 2000 ciclos de carga/descarga.

A semelhança das propriedades químicas do sódio e do lítio, por ambos serem metais alcalinos, permitem traduzir um igual mecanismo eletroquímico diferindo apenas nos catiões transferidos. Contudo, a capacidade gravimétrica de armazenamento [31] de energia da bateria de ião sódio será menor face à bateria de ião lítio uma vez que o sódio tem um maior peso atómico ($\approx 23\text{u}$) que o lítio ($\approx 7\text{u}$), como se pode verificar pela Figura 2.3.

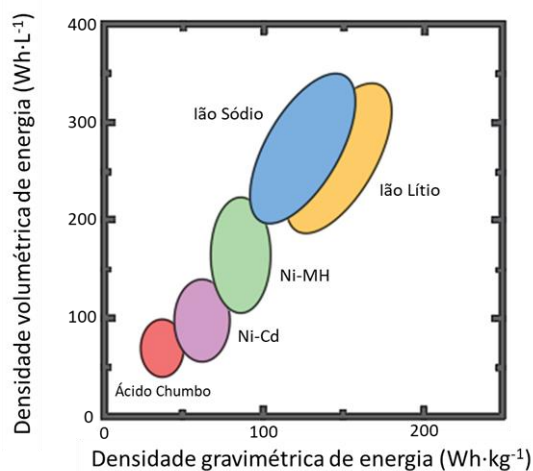


Figura 2.3: Comparação entre os vários tipos de baterias recarregáveis no que concerne às densidades de energia volumétrica e específica.

Comparativamente com as baterias de ião lítio [37], estas são uma boa alternativa para dispositivos de pequena dimensão, como por exemplo computadores portáteis e telemóveis, onde o tamanho e o peso

são menos determinantes. Deste modo, as baterias de íon sódio exibem certas vantagens e desvantagens em relação às baterias de íon alcalino já comercializadas. Na Tabela 2.1, estão listados os prós e os contras das mesmas ^{[31], [33-34]}.

Tabela 2.1: Vantagens e desvantagens das baterias de íon sódio face às de íon lítio.

Vantagens	Desvantagens
Grande abundância do sódio na crosta terrestre	Baterias com menor energia específica por serem mais pesadas
Custo dos materiais relativamente baixo	Dificuldade em desenvolver materiais de cátodo para estas baterias
A não necessidade económica de reciclagem dos materiais de eléctrodo da bateria	

Uma das maiores dificuldades em comercializar as baterias de íon sódio, prende-se com o desenvolvimento de materiais de eléctrodo que suportem o tamanho do catião sódio, durante a conversão redox. Atualmente, estão a ser realizados vários estudos ^[38] sobre materiais estáveis, como por exemplo carbonáceos, óxidos metálicos e compostos intermetálicos, para comporem o ânodo da bateria de íon sódio. *Wang et. al.* ^[25] verificaram que os melhores materiais para comporem o ânodo são os materiais carbonáceos uma vez que a sua estabilidade permite a intercalação com o sódio. Mais tarde, *Qiu et. al.* ^[39] corroboraram a estabilidade dos materiais, já outrora investigados, e verificaram que muitos carbonáceos possuem uma capacidade estável entre 200 a 500mAh·g⁻¹.

No entanto, a principal complexidade em relação aos eléctrodos das baterias de íon sódio é a conceção de materiais com capacidade e potenciais semelhantes aos materiais que compõem o cátodo da bateria de íon lítio, uma vez que o sódio tem um maior peso atómico e potencial padrão mais negativo que o lítio ($E^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.71\text{V}$) ^[31], o que resulta numa menor densidade energética como já foi referido. Além disso, o raio iónico do sódio é cerca de 1.34 vezes maior que o raio do íon lítio (0.76Å) ^[33], o que impossibilita a disposição do sódio na estrutura cristalina dos materiais de cátodo utilizados nas baterias de íon lítio (Figura 2.4), sendo esse o maior obstáculo à produção em série e comercialização massiva deste tipo de dispositivos.

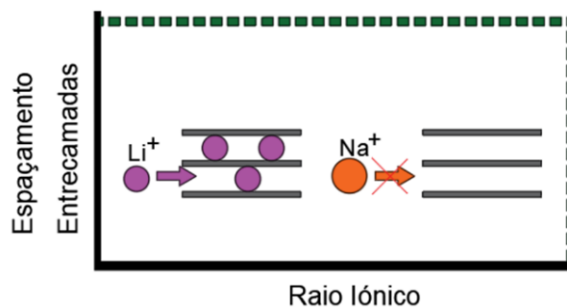


Figura 2.4: Inserção do íon lítio e sódio na rede cristalina do cátodo. Adaptado de ^[31].

Zhao *et. al.* [33], basearam-se em várias investigações sobre possíveis materiais catódicos, para ver se existe algum composto orgânico passível de resolver este contra da bateria de ião sódio. Contudo, ainda não se conseguiu encontrar um composto estável, com baixo peso e com elevada densidade de corrente, tendo uma capacidade e potencial semelhante ao cátodo das baterias de ião lítio, pois o catião sódio, ao interagir com a estrutura do cátodo, pode provocar a sua degradação. Posto isto, neste trabalho utiliza-se um composto orgânico designado por polímero eletronicamente condutor, pois é um material que apresenta uma massa desprezável face à massa da unidade de armazenamento, o que pode também contribuir para uma estabilidade do processo eletroquímico, ao extrair e introduzir iões do eletrólito, e para o aumento de algumas propriedades específicas.

2.2. Polímeros eletronicamente condutores

Os polímeros eletronicamente condutores foram descobertos, em 1977, quando Heeger, MacDiarmid e Shirakawa [40], evidenciaram as propriedades condutoras no poliacetileno dopado com um halogéneo. Posto isto, os ECP [41] são um conjunto de materiais orgânicos que possuem uma boa condutividade eletrónica e grande mobilidade iónica. Para além disso, estes materiais podem comportar-se como metais ou semicondutores uma vez que apresentam as mesmas características elétricas e óticas. Assim, são utilizados pela sociedade em múltiplas áreas [41-42] como a química, a bioengenharia, medicina, eletrónica, militar e energia, entre muitas outras.

Tal como se ilustra na Figura 2.5, os ECP são compostos por cadeias alternadas de ligações σ (ligação forte e simples) e π (ligação fraca e dupla) entre os átomos de carbono [43]. Estas, respetivamente, permitem conferir resistência à estrutura polimérica e mobilidade eletrónica o que as torna eletronicamente condutoras quando convertidas eletroquimicamente.

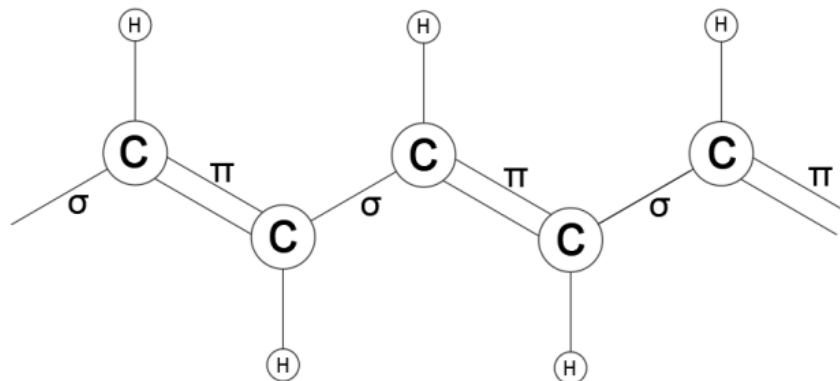


Figura 2.5: Esquema da cadeia polimérica dos polímeros eletronicamente condutores (exemplo para o poliacetileno). Adaptado de [43].

Para um polímero apresentar propriedades condutoras, ou seja, para possuir características de um metal, este tem de estar dopado. Caso isso não aconteça, o polímero apresenta um comportamento semelhante a um material semicondutor ou isolador. O processo de dopagem [42] permite introduzir um ião dopante (contra ião) na matriz polimérica do ECP. A dopagem pode ser realizada pela oxidação parcial do polímero, designada por tipo p, ou por uma redução, também parcial, do polímero, designada por tipo n. Nesta dissertação, a dopagem é realizada por via eletroquímica, permitindo que os contra iões (sempre acompanhados por fluxos de solvente) ao serem introduzidos ou expulsos da matriz polimérica, garantam a eletroneutralidade da matriz do polímero. O ião dopante, ao possuir um elevado coeficiente de difusão aparente, permite acompanhar o movimento da carga eletrónica ao longo de toda a cadeia polimérica. De salientar que o tipo de contra ião e a sua concentração conferem propriedades morfológicas e eletrónicas particulares ao polímero [41].

Uma propriedade importante dos ECP é a existência de condutividade eletrónica. Esta é facilmente explicada através da teoria de bandas ^[44]. O polímero, ao oxidar-se, forma um radical catião com um spin correspondente a $\frac{1}{2}$, designado por polarão. De notar que a criação do polarão provoca flutuações locais na matriz polimérica. Por sua vez, origina-se novos níveis energéticos entre a banda de condução e a banda de valência. Quando ocorre outra oxidação do polímero, forma-se um dicatão com um spin igual a 0 (bipolarão), ocorrendo outra vez mais flutuações locais na matriz polimérica. Com o aumento dos níveis de dopagem, os dicatões formam bandas bipolarónicas situadas no hiato de energia entre as bandas de condução e valência. A presença das bandas bipolarónicas vai promover o aumento da condutividade eletrónica do material devido à multiplicidade de transições eletrónicas possíveis entre bandas, com menor energia que a da transição direta entre a banda de valência e a de condução do polímero no estado neutro. Este processo está ilustrado na Figura 2.6.

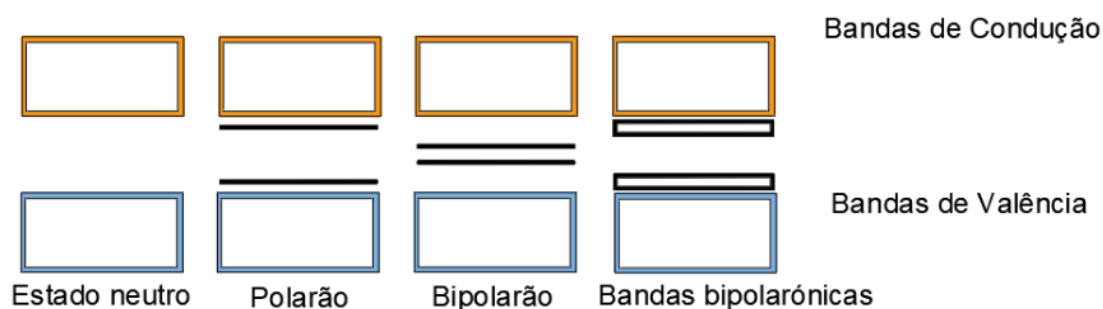


Figura 2.6: Ilustração da evolução da estrutura eletrónica do polímero com o aumento do seu grau de dopagem.

Face à síntese química, é mais frequente um polímero condutor ser sintetizado eletroquimicamente, uma vez que apresenta benefícios como o controlo da espessura e regularidade estrutural dos filmes poliméricos e a capacidade de utilização de várias técnicas *in-situ* para caracterizar o material formado. Para ocorrer a eletropolimerização o monómero tem de garantir uma boa condutividade eletrónica ao polímero que vai formar (apresentar um sistema de ligações conjugadas), possuir um potencial de oxidação maior que o do polímero e compatível com a estabilidade eletroquímica do substrato e da solução eletrolítica ^[45]. Por último, o radical catião formado deverá reagir mais facilmente com outro monómero (ou radical catião) que com as outras espécies do meio (solvente, eletrólito) para garantir uma ligação entre os carbonos α ^[44], como se poderá observar na Figura 2.7, com o objetivo de deslocalizar os eletrões das ligações duplas.

Na deposição eletroquímica, a estrutura polimérica e as propriedades dos filmes são influenciadas por certos fatores ^[46-47] como o tipo de substrato e o seu pré-tratamento, a composição da solução de polimerização e o modo e condições eletroquímicas aplicadas durante o crescimento do filme. Em termos do substrato, existem imensos materiais que podem ser utilizados como elétrodo de trabalho, sendo os mais usuais a platina, o ouro e o carbono vítreo. Para além do mais, para o crescimento do polímero ser completamente uniforme e para os resultados serem coerentes, os materiais de elétrodo devem ser tratados mecanicamente ou eletroquimicamente, sendo este último realizado por polarização anódica ou catódica. No caso da composição da solução de polimerização, os tipos de agentes dopantes, monómeros e a concentração do mesmo e do solvente, são responsáveis pelas propriedades eletroquímicas e morfológicas do polímero. Deve-se ainda determinar a janela de potencial onde o monómero será irreversivelmente oxidado (ou reduzido nos casos, pouco comuns, de eletropolimerização catódica) ^[48]. A utilização de um eletrólito de suporte permite aumentar a condutividade da solução e, normalmente, os iões do mesmo participam como iões dopantes mantendo a eletroneutralidade do filme polimérico. Por último o modo eletroquímico de crescimento, sendo os mais usuais o potenciodinâmico e o potencioestático, que permite condicionar a morfologia do próprio

filme através do controle da velocidade de varrimento de potencial ou do valor de potencial aplicado durante um determinado intervalo de tempo ^[48].

2.2.1. Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

O Poli(3,4-etilenodioxitiofeno), comumente designado por PEDOT ^[49], é um dos poucos ECP que pode ter dopagem do tipo p, como do tipo n. No entanto, a dopagem do tipo p permite assegurar uma melhor condutividade e estabilidade quer no estado oxidado quer no estado reduzido ^[50]. Este resulta da polimerização do 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT), que é derivado do tiofeno (composto heterocíclico aromático que contem um átomo de enxofre). O monómero, para além de ser constituído por um anel de tiofeno, possui um substituinte designado por 3,4-dioxietileno que permite que o carbono β , existente na posição 3 e 4 do anel de tiofeno, impeça a formação de outras ligações durante a polimerização o que permite a existência de uma cadeia regular ^[51], como pode ser evidenciado na Figura 2.7.

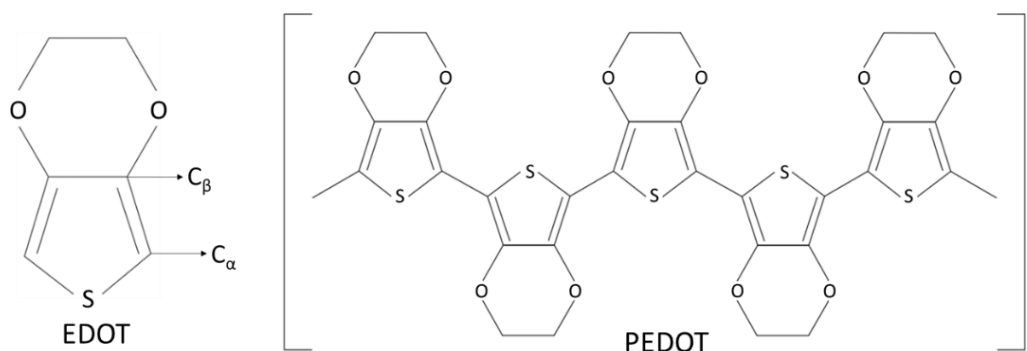


Figura 2.7: Estrutura do monómero EDOT e do polímero PEDOT. Adaptado de ^[49].

A eletropolimerização do EDOT até formação do PEDOT ^[52] é apresentada na Figura 2.8. Esta começa com a oxidação do monómero, o que consiste na remoção de um eletrão do mesmo, dando origem a um radical catião (etapa a). Esta espécie pode reagir com outro radical catião o que permite formar um diradical-catião (etapa b). No entanto também existe outra via de polimerização (etapa c) onde acontece o acoplamento do radical catião com um monómero, gerando o radical catiónico dimérico. Posto isto, a reação continua com a saída de dois prótons do diradical, estando este agora no seu estado dimérico neutro. A reação continua com a oxidação do dímero neutro originando um radical catião dimérico que pode reagir com outro radical catião, ou com um monómero, formando um trímero (etapa d). Após várias etapas sucessivas forma-se o PEDOT.

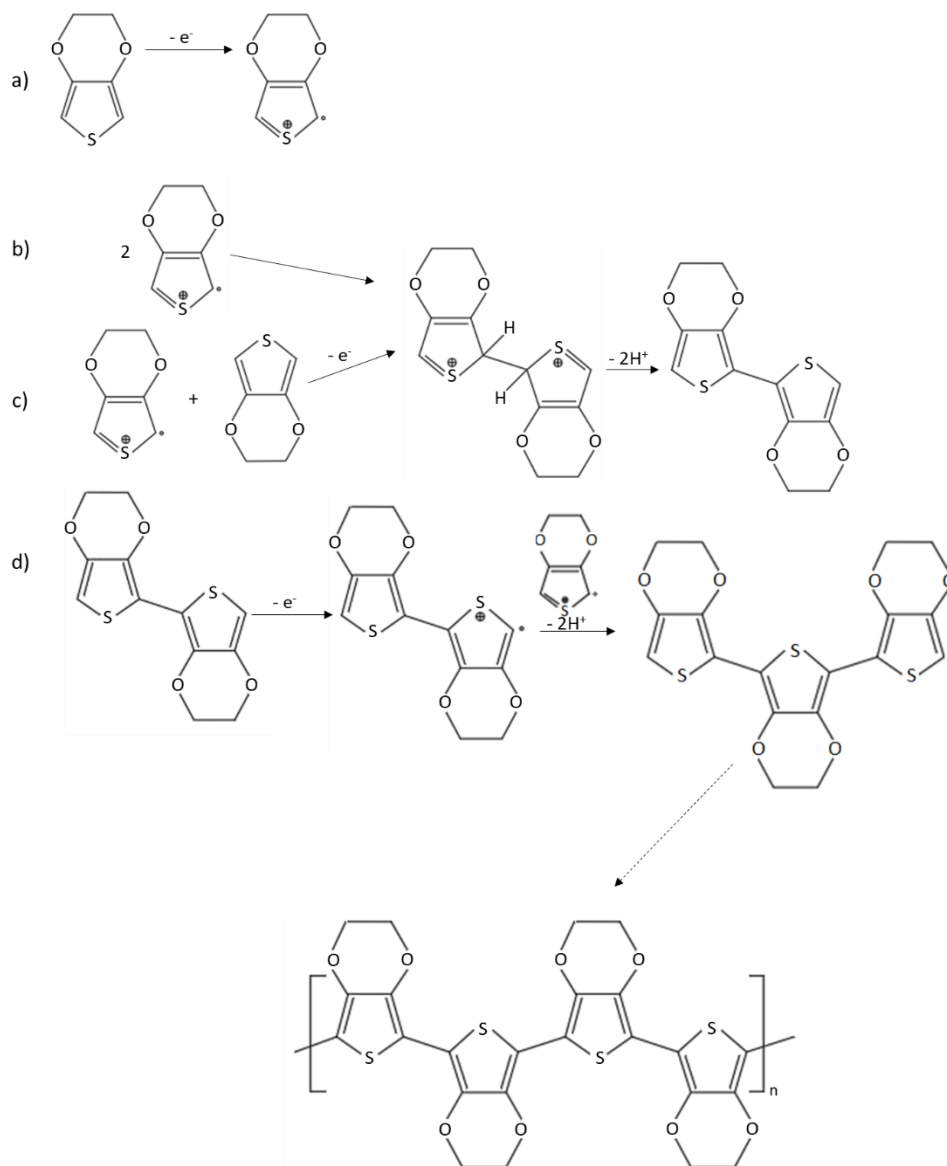


Figura 2.8: Mecanismo de crescimento do PEDOT. Adaptado de [52].

Este monómero possui fraca solubilidade em água ($2.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) [49]. A combinação do monómero com o poli(4-estirenosulfonato) (PSS), que por ser um ião polimérico apresenta elevada solubilidade em água e simultaneamente uma grande cadeia carbonada, permite a formação de uma dispersão estável do monómero, aumentando a sua solubilidade, o que tem como consequência a viabilidade de formação de filmes poliméricos finos. De realçar que este polianião, não contribui ativamente para o transporte de carga, no sentido em que as cargas aniônicas estão imobilizadas e não acompanham o movimento eletrónico ao longo dos segmentos do PEDOT, e os grupos sulfonato que o constituem, consentem um balanço entre as cargas positivas do PEDOT [53-54].

Num filme de PEDOT:PSS, Figura 2.9, verifica-se que á um balanceamento da carga positiva do polímero, quando oxidado, com a carga negativa dos grupos sulfonato do PSS fixos no seio do filme polimérico. Com isto, o processo redox do filme, entre a sua forma excitada e estável, é acompanhada por um fluxo catiónico para fora da matriz, quando ocorre uma carga (oxidação), e para dentro quando ocorre uma descarga (redução). Este comportamento particular é designado por dopagem pseudocatiónica [41], onde o verdadeiro contra ião são as frações negativas do PSS e o fluxo iónico no processo redox é assegurado pelos catiões do meio eletrolítico.

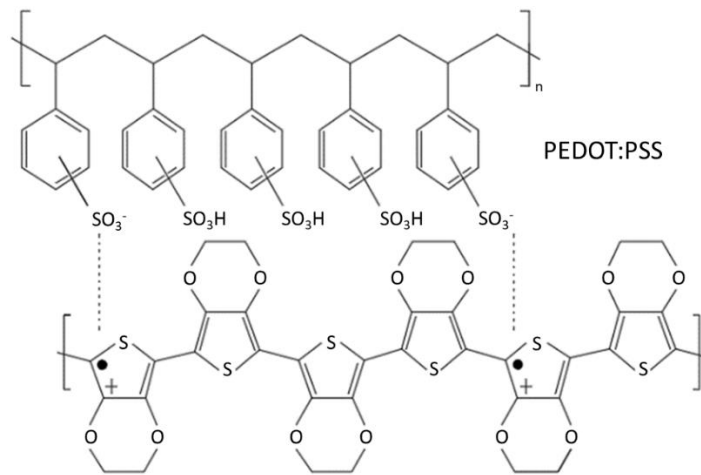


Figura 2.9: Estrutura do filme polimérico PEDOT:PSS. Adaptado de [49].

Como se referiu, para se manter a eletroneutralidade [54] é necessária a permuta de catiões presentes no eletrólito, para que durante a expansão do polímero (oxidação) haja a saída de catiões e durante a contração do polímero (redução) haja a entrada dos mesmos. O PEDOT:PSS tem sido estudado em diversas áreas, como, a título de exemplo, no armazenamento energético como materiais de eletrodo e nos músculos artificiais ao aproveitarem os processos de expansão e de contração do polímero [55]. Nesta dissertação, pretende-se investigar a efetiva capacidade pseudocatiônica do PEDOT:PSS durante o processo de conversão redox. Deseja-se ainda que o sódio seja extensamente incorporado no seio da matriz polimérica durante a redução do polímero e que os catiões sejam libertados durante a sua oxidação.

Capítulo 3 - Componente Experimental

Após se ter estabelecido os fundamentos teóricos necessários para a realização do trabalho experimental, no presente Capítulo, serão apresentados os reagentes químicos utilizados para a preparação das soluções utilizadas para a realização do trabalho experimental, os materiais e equipamentos utilizados durante a síntese e caracterização dos materiais poliméricos, assim como a metodologia abordada para a realização da polimerização e posterior caracterização eletroquímica, microgravimétrica e ótica dos elétrodos modificados.

3.1. Detalhes Experimentais

3.1.1. Reagentes químicos e preparação de soluções

Para a realização do trabalho experimental foram utilizados os reagentes químicos descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados no trabalho experimental, respectivas fórmulas químicas, marcas e pureza.

Reagente	Nome	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
Solvente	Água	H ₂ O	Millipore	^b
	Acetonitrilo Extrasseco	CH ₃ CN	Fisher Scientific	>99.99
Eletrólito de Suporte	Tetrafluorborato de sódio	NaBF ₄	Aldrich Chemistry	98
	Perclorato de sódio	NaClO ₄	Acros Organics	100
Monómero	3,4-etilenodioxítiofeno ^c	C ₆ H ₆ O ₂ S	Aldrich Chemistry	97
Contra íão	Poli(4-estirenosulfonato) de sódio	(C ₈ H ₇ NaO ₃ S) _n	Aldrich Chemistry	N/A
Outros Reagentes	Acetonitrilo ^d	CH ₃ CN	Fisher Scientific	>99

Os ensaios eletroquímicos foram todos realizados à temperatura ambiente e numa atmosfera saturada com N₂. A preparação das soluções e a lavagem dos materiais foram sempre efetuadas com recurso à água milli-Q e ao acetonitrilo. A solução de polimerização ou solução monomérica, 10mM de EDOT e 0.1M de PSS utilizando como solvente água milli-Q, foi preparada antes do início de cada ensaio experimental e mantida a uma temperatura de 4°C com o objetivo de preservar a concentração de monómero e evitar a polimerização química, isto é, a formação química de oligómeros. As soluções de caracterização, 0.1M de eletrólito de suporte utilizando um meio orgânico como solvente (acetonitrilo extrasseco), foram também preparadas antes de cada ensaio e mantidas à temperatura ambiente.

^b A água Milli-Q apresenta uma resistividade igual a 18.2MΩ·cm para a temperatura ambiente (≈25°C)

^c O monómero foi mantido numa atmosfera inerte de azoto a uma temperatura de cerca de 4°C

^d O reagente foi utilizado, meramente, para limpeza das células eletroquímicas e dos elétrodos modificados.

3.1.2. Células e elétrodos

Durante o trabalho experimental, usaram-se distintas células eletroquímicas, com os respectivos elétrodos de trabalho e elétrodos secundários, estes últimos também designados por contra elétrodos. Para a realização da eletropolimerização do monómero e posterior caracterização dos polímeros, foram utilizadas duas células eletroquímicas com três compartimentos. Antes de cada ensaio, para remover o oxigênio dissolvido, as soluções foram desarejadas por borbulhamento de azoto, durante 15 minutos. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente numa caixa de Faraday para minimizar as interferências eletromagnéticas e assim diminuir o ruído nos resultados.

Como ilustrado na Figura 3.1, estas células eletroquímicas são construídas em vidro e são compostas por uma entrada, por onde se introduz um composto gasoso, neste caso N_2 , e uma saída com um desarejador com o objetivo de controlar a atmosfera inerte dentro da célula eletroquímica. Esta também é composta por 2 ou 3 compartimentos para colocar os elétrodos. Para além disso, a célula possui um capilar de Luggin que permite aproximar o elétrodo de referência do elétrodo de trabalho, minimizando assim as perdas resistivas entre os dois elétrodos. O elétrodo de trabalho consiste num substrato em forma de disco que está inserido num disco concêntrico de Teflon, isolados com Araldite (resina epóxida). Como substrato, utilizou-se disco de platina *Specpure N56* policristalina com 5mm de diâmetro o que equivale a uma área ativa igual a 0.196cm^2 após montagem. Por a platina ser um metal nobre e que não se dissolve mesmo a elevados potenciais positivos, assegura a formação de um filme polimérico altamente aderente ao substrato. O elétrodo secundário possui uma estrutura de vidro com uma chapa de platina ligada a um fio de cobre. Como as células eletroquímicas para o crescimento e para a caracterização têm alturas diferentes utilizaram-se dois elétrodos secundários com diferentes comprimentos, mas com uma área geométrica equivalente ($A = 0.56\text{cm}^2$). É de salientar que a área do contra elétrodo deverá ser sempre superior à área do elétrodo de trabalho de forma a não existirem condicionamentos cinéticos em relação à área ativa do elétrodo. O elétrodo de referência, utilizado em todos os ensaios eletroquímicos das técnicas *in-situ*, foi um elétrodo saturado de calomelanos (*Saturated Calomel Electrode*, SCE), ou seja, é um elétrodo onde ocorre a reação entre mercúrio e cloreto de mercúrio em contacto com uma solução saturada de cloreto de potássio em água. Todos os valores de potencial apresentados neste trabalho reportam-se a este elétrodo de referência. Este possui um potencial de referência igual a 0.241V vs. SHE (Elétrodo Padrão de Hidrogénio, *Standard Hydrogen Electrode*).



Figura 3.1: Célula eletroquímica utilizada para a síntese e caracterização do PEDOT:PSS e os seus respetivos elétrodos.

Antes de cada ensaio experimental, o elétrodo de platina foi polido mecanicamente com suspensões de alumina (Al_2O_3 da marca *Buehler*) com granulometrias de $5\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ e $0.30\mu\text{m}$ (para garantir que o substrato de platina seja uniforme em toda a sua superfície, que deverá ser reproduzível de ensaio para ensaio), e lavado abundantemente com água milli-Q, durante e no final do polimento. No final de cada ensaio, o contra elétrodo foi exposto a uma chama de gás butano com o intuito de remover resíduos de material orgânico existente na sua superfície.

Para o estudo do comportamento microgravimétrico e da resistência dos filmes poliméricos a cargas/descargas sucessivas, utilizou-se uma célula eletroquímica de um compartimento em teflon – Figura 3.2. Esta contém dois orifícios no topo (um para o eletrodo de referência e outro para o eletrodo secundário) e com uma abertura específica para a colocação do eletrodo de trabalho, estando assente em dois o-rings para delimitar a área ativa e evitar derrames de solução. O eletrodo de trabalho é um cristal de quartzo em forma de disco, em que estão impressos discos de platina com uma espessura de 1000 Å (sobre uma fina subcamada de crómio), com um diâmetro útil de 5.0mm, ou seja, uma área ativa de 0.196cm². Para além da aplicação do potencial de eletrodo pretendido à face do cristal que funciona como eletrodo de trabalho, a atenuação do sinal elétrico estabelecido entre as duas faces do cristal permite acompanhar as variações da oscilação mecânica deste. Por sua vez, o contra eletrodo é um fio de platina colocado no corpo central da célula.

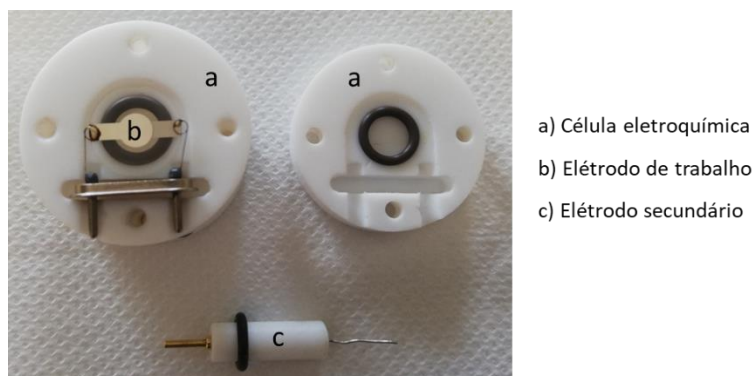


Figura 3.2: Célula eletroquímica utilizada nas medidas eletrogravimétricas e respetivos eletrodos.

O eletrodo de trabalho, após a sua utilização, foi limpo em plasma de oxigénio, da marca *Diener Eletronic* modelo *Zepto*, durante 6 minutos, não sucessivos, de modo a não danificar o material. O eletrodo secundário foi lavado com água milli-Q de modo a eliminar quaisquer resíduos.

Para o estudo da natureza dos fluxos iónicos que ocorrem nos filmes, durante a conversão redox, foi utilizada uma célula eletroquímica que consiste numa cuvette de quartzo, apresentada na Figura 3.3, com dimensões 2cm de comprimento e largura e 4.5cm de altura (de referir que esta deve ser limpa com acetone e a solução que se coloca na mesma deve ser previamente filtrada).



Figura 3.3: Cuvette de Quartzo.

O eletrodo de trabalho utilizado é o mesmo onde se realizam os crescimentos do polímero. Por sua vez, o contra eletrodo é uma rede de platina colocada numa estrutura de perspex que funciona como suporte da célula. Este deve ser colocado suficientemente afastado do eletrodo de trabalho para que os produtos aí formados não interfiram com a deflexão laser que ocorre junto ao eletrodo modificado. Para medir os potenciais do eletrodo utilizou-se o mesmo eletrodo de referência referido anteriormente, que é colocado

num compartimento separado ligado à célula por via de um capilar de Luggin. Os elétrodos de trabalho e secundários estão apresentados na Figura 3.4.



Figura 3.4: Eléctrodo de trabalho e eléctrodo secundário utilizados nos ensaios electroquímicos de avaliação dos fluxos iónicos

3.2. Técnicas electroquímicas e Metodologia Experimental

3.2.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (*Cyclic Voltammetry, CV*)^[48] é uma técnica que fornece informação qualitativa e quantitativa sobre as reacções electroquímicas que ocorrem à superfície do eléctrodo num dado meio. O resultado obtido designa-se por voltamograma e consiste num gráfico da densidade de corrente em função da diferença de potencial. Através do tratamento dos dados obtidos por esta técnica, consegue-se determinar alguns parâmetros electroquímicos, termodinâmicos e cinéticos, como por exemplo potenciais e velocidades dos processos redox, para além de informação relevante sobre o mecanismo reacional.

Esta técnica pertence às técnicas de varrimento linear de potencial^[48], onde há a aplicação, a cada instante, de um potencial que varia a uma velocidade constante de varrimento (v), e que por sua vez determina a escala de tempo do ensaio, entre dois valores fixos de potencial eléctrico. Ao se aplicar um potencial ao eléctrodo de trabalho imerso numa determinada solução, obtém-se uma corrente resultante do processo de eléctrodo que tem lugar nessas condições electroquímicas. O potencial do eléctrodo de trabalho é aplicado em relação a um eléctrodo de referência, estando compreendido numa janela de potenciais estabelecida e definida pela região de estabilidade da solução eletrolítica. Caso o varrimento^[56] seja iniciado no potencial de circuito aberto (corrente toma o valor de 0A) e iniciado no sentido negativo dos potenciais de eléctrodo, este seguirá até atingir um valor limite de potencial catódico (E_c). Ao chegar a este limite, estabelecido pelo operador, há uma inversão da direcção do varrimento e segue com um declive positivo até se atingir o limite anódico (E_a), e assim sucessivamente durante o número de ciclos de varrimento de potencial que se pretende efectuar, como se pode observar pela Figura 3.5.

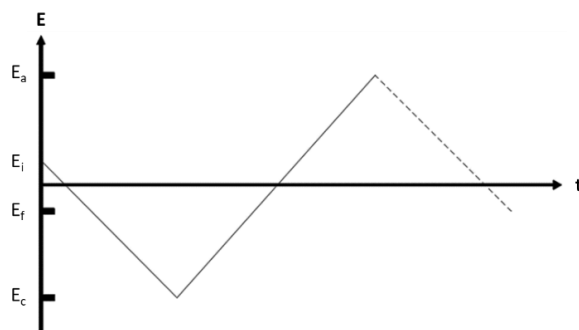


Figura 3.5: Potencial em função do tempo na voltametria cíclica. Adaptado de^[48].

A expressão que estabelece o valor do potencial de equilíbrio de um sistema (potencial de circuito aberto; corrente nula) é a equação de Nernst^[57] (Equação 3.1) que relaciona a atividade das espécies oxidadas e reduzidas com a diferença de potencial.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_{reagentes}^{v_i}}{\prod a_{produtos}^{v_i}} \quad \text{Equação 3.1}$$

Em que:

- E - é o potencial de equilíbrio de um determinado par redox (V);
- E^0 - é o potencial padrão de redução do par redox (V);
- R - é a constante dos gases perfeitos ($8.314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- T - é a temperatura (K);
- z - é o número de eletrões envolvidos no processo redox;
- F - é a constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- $a_{reagentes}$ - é a atividade dos reagentes;
- $a_{produtos}$ - é a atividade dos produtos de reação;
- v_i - é o valor estequiométrico de balanceamento mássico de cada participante na reação.

Quando se altera o potencial para valores que não o de equilíbrio, isso origina uma variação na concentração das espécies à superfície do eléctrodo de trabalho, o que vai criar um gradiente de concentração e consequentemente uma corrente eléctrica ^[56]. Esta é composta por uma corrente faradaica, que se baseia na transferência de carga correspondente à oxidação ou redução das espécies eletroativas presentes em solução, e por uma corrente capacitiva, que ocorre na dupla camada eletrificada, resultando na separação das cargas entre o eléctrodo de trabalho e o meio. Posto isto, cada ciclo de varrimento de potencial é constituído por um segmento catódico, que corresponde a um fluxo de corrente reductiva, e um segmento anódico, que corresponde a um fluxo de corrente oxidativa, como está apresentado na Figura 3.6.

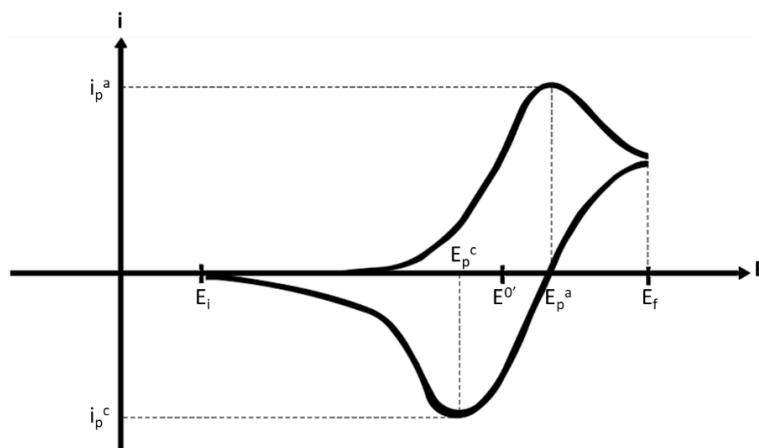


Figura 3.6: Voltamograma cíclico de um processo reversível de transferência de carga. Adaptado de ^[56].

Se a conversão redox for reversível ^[48], espera-se a existência de dois picos de corrente com a mesma intensidade, correspondentes ao processo anódico (i_p^a) e catódico (i_p^c), e que ocorrem, respetivamente, nos potenciais de pico anódico (E_p^a) e catódico (E_p^c). Para além destes potenciais, também existe o potencial formal ($E^{0'}$) que qualifica a conversão redox em termos termodinâmicos, e pode ser estimado

realizando uma média entre os dois potenciais de pico. Para além deste comportamento reversível, existem ainda os comportamentos ^[48] *quasi-reversível* e totalmente irreversível. Empiricamente ^[56-58] estes três comportamentos podem-se distinguir através de uma razão entre a corrente de pico anódica e a corrente de pico catódica, pela velocidade de varrimento e por uma separação de potenciais de pico maior que $59/z$, onde z é o número de eletrões envolvidos na conversão de um par redox.

A densidade de corrente de pico é dada pela equação de Randles-Sevcik ^[57] (Equação 3.2) onde se verifica uma proporcionalidade entre esta e a raiz da velocidade de varrimento do potencial. De salientar que esta equação é válida quando o processo redox é limitado por transferência de massa.

$$j_p = 0.4463c_O^* \left(\frac{D_O F^3 z^3 \nu}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 3.2}$$

Em que:

- j_p - é a densidade de corrente de pico ($A \cdot cm^{-2}$);
- c_O^* - é a concentração da espécie O na solução ($mol \cdot cm^{-3}$);
- D_O - é o coeficiente de difusão espécie O ($cm^2 \cdot s^{-1}$);
- ν - é a velocidade de varrimento de potencial ($V \cdot s$);

Os voltamogramas de polímeros condutores fornecem valiosa informação acerca das suas propriedades eletroquímicas e estruturais. No caso da eletropolimerização através de CV, designada por crescimento potenciodinâmico (*Cyclic Voltammetric growth*, CV_g), pode-se observar, para além da oxidação irreversível do monómero, também a conversão redox do polímero a cada ciclo de varrimento de potencial. Normalmente verifica-se um aumento da densidade de corrente no pico de oxidação e no pico de redução do polímero com o incremento do número de ciclos de potencial, o que corresponde ao aumento da espessura do filme. É também de salientar que esta técnica não consegue esclarecer a natureza das transformações morfológicas do filme polimérico, embora evidencie as diferenças estruturais da matriz polimérica consoante o seu estado de oxidação ^[58].

O crescimento potenciodinâmico e a caracterização do eléctrodo modificado foram efetuados recorrendo a um potenciostato (*Princeton Applied Research Model 273*) e ao seu respetivo software (*PowerSuite*). Para definir as melhores condições para a síntese do polímero realizaram-se vários ensaios com o objetivo de se estabelecer a janela de potenciais e a velocidade de varrimento mais adequada para a produção do filme polimérico. Após a síntese do polímero e lavagem do eléctrodo modificado com água millipore e acetonitrilo, este foi seco com fluxo de azoto e caracterizado em solução orgânica isenta de monómero de modo a poder-se estudar o comportamento redox do sistema polimérico formado.

Para a caracterização utilizaram-se dois eletrólitos de suporte, referidos no subcapítulo 3.1.1., com propriedades diferentes e, tal como na síntese, também foram definidos a janela de potenciais, a velocidade de varrimento e o número de varrimentos para cada um deles. De realçar que os intervalos de potencial escolhidos, têm em conta o processo de conversão eletroquímica que ocorre à superfície do eléctrodo e à própria degradação do polímero durante o processo. Embora a caracterização dos eléctrodos modificados tenha sido efetuada empregando $NaClO_4$ e $NaBF_4$ como eletrólitos de suporte, a utilização deste último resultava em filmes com menor estabilidade, pelo que esses resultados não serão apresentados neste trabalho.

3.2.2. Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica potenciostática, onde o potencial aplicado é fixo num valor durante um certo intervalo de tempo ^[48]. Aqui o potencial do eléctrodo de trabalho é alterado de um valor inicial (que pode ser o potencial de circuito aberto ou não) para um potencial final, tal como se ilustra na Figura 3.7.

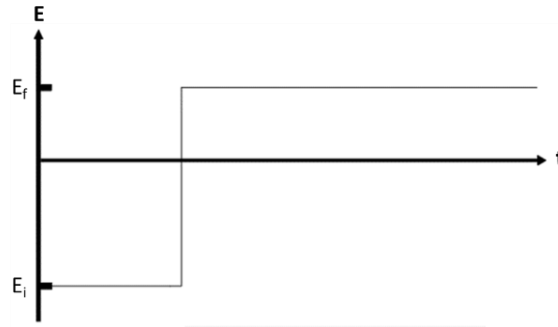


Figura 3.7: Potencial em função do tempo na cronoamperometria. Adaptado de ^[56].

Quando se aplica um valor de potencial suficiente para desencadear um processo redox controlado por difusão, após os primeiros instantes correspondentes à carga da dupla camada, estabelece-se de imediato um gradiente de concentração na camada de difusão entre o eléctrodo e o meio eletrolítico, provocando um valor máximo de corrente ^[56]. Com o passar do tempo, esta diminui em função do inverso da raiz quadrada de t , devido à difusão das espécies de/para o eléctrodo. A síntese polimérica, utilizando esta técnica, é designada por crescimento potenciostático (*Potentiostatic growth*, E_g).

Os cronoamperogramas representam as curvas resultantes da corrente em função do tempo. A densidade de corrente faradaica de um processo simples que não envolva nucleação, para esta técnica, é expressa pela equação de Cottrel ^[57] (Equação 3.3):

$$j = \frac{zFC_0^*\sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Equação 3.3}$$

Em que:

- j - é a densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$);
- t - é o tempo (s).

Esta técnica de impulso simples foi apenas utilizada para a síntese do filme polimérico, tendo sido empregue o mesmo potenciostato, referido no subcapítulo anterior, e o mesmo processo de lavagem e limpeza. Para caracterizar os filmes potenciostáticos utilizou-se a voltametria cíclica com as mesmas condições descritas anteriormente.

Esta mesma técnica pode ser utilizada numa configuração de duplo impulso ^[56]. No caso de eléctrodos de baterias, pode-se assim acompanhar os processos de carga e de descarga que ocorrem nos mesmos, e a quantidade de ciclos que o material constituinte do eléctrodo pode suportar até à sua completa degradação. O perfil de potencial aplicado, Figura 3.8, é escolhido de forma a poder acompanhar a descarga do eléctrodo (redução do polímero no caso presente) durante um período de tempo τ e a sua carga (oxidação do polímero) por igual período de tempo, neste caso, sendo esta sequência de carga/descarga repetida múltiplas vezes.

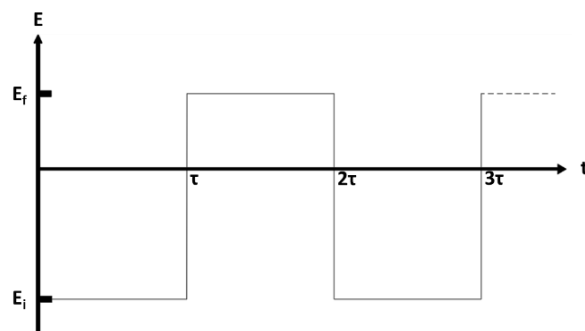


Figura 3.8: Potencial em função do tempo na cronoamperometria de duplo impulso. Adaptado de [56].

Esta técnica foi utilizada em conjunto com a eletromicrogravimetria durante o processo de caracterização dos filmes sintetizados.

3.2.3. Eletromicrogravimetria

Para se registarem as alterações de massa decorrentes do processo de conversão redox do polímero utilizou-se a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo [56] (*Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, EQCM).

O método baseia-se na capacidade de um cristal se deformar mecanicamente, Figura 3.9, quando sujeito a uma tensão elétrica. Este fenómeno é denominado por efeito piezoelétrico [59]. Ao se aplicar um campo elétrico entre dois elétrodos separados por uma lâmina de quartzo, ocorre uma deformação mecânica transversal cuja frequência depende das características da película fina de cristal. Contudo, o efeito piezoelétrico também pode contemplar o processo inverso, ou seja, pode gerar uma tensão elétrica após ter sido submetido a uma pressão mecânica.

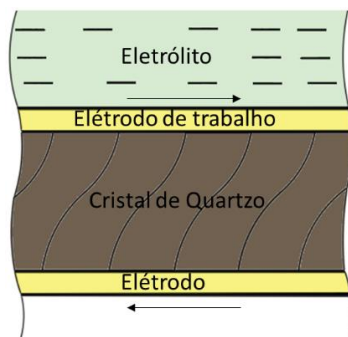


Figura 3.9: Deformação mecânica que ocorre no cristal de quartzo quando sujeito a um campo elétrico.

O EQCM permite detetar inúmeros processos interfaciais desde a variação de massa muito baixa causada pela presença de pequenas moléculas à superfície do elétrodo de trabalho, até uma variação de massa superior quando estão envolvidas matrizes mais estruturadas, como é o caso dos ECP [60]. Além disso, esta técnica é muito versátil, uma vez que consegue quantificar gravimetricamente a eletrosíntese de um determinado polímero e, durante a sua caracterização, observar o fluxo mássico (catiões, aniões e solvente) que ocorre durante o processo redox [61]. Quando há a adição de material à superfície do elétrodo, há uma variação de massa positiva que irá diminuir a frequência de ressonância. Sendo possível detetar variações de frequência da ordem de 1 Hz, a microbalança apresenta uma elevada sensibilidade a estas variações de massa resultantes do processo eletroquímico

Esta técnica apenas começou a ser utilizada para balanços mássicos, após Sauerbrey [56] ter demonstrado, que um gradiente na frequência de oscilação do cristal de quartzo era diretamente proporcional à variação de massa na superfície do substrato do elétrodo de trabalho. Assim, com esta descoberta,

apresentou uma relação (equação de Sauerbrey) entre as variações de massa e de frequência (Equação 3.4).

$$\Delta f = -\frac{2\Delta m f_0^2}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad \text{Equação 3.4}$$

Em que:

- Δf - é a variação de frequência (Hz);
- Δm - é a variação de massa (g);
- f_0 - é a frequência ressonância característica da oscilação provocada pelo campo elétrico (8MHz para os cristais usados neste trabalho, corte AT);
- A - é a área ativa da superfície do eletrodo (cm²);
- μ_q - é o módulo de deformação do quartzo ($2.947 \times 10^{11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$);
- ρ_q - é a densidade de quartzo ($2.648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Esta expressão pode ser simplificada, obtendo-se a Equação 3.5 ^[56]:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad \text{Equação 3.5}$$

Em que:

- C_f - é a sensibilidade integrada da microbalança de cristal de quartzo ($1.63 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{Hz}^{-1}$ nas condições experimentais usadas neste trabalho).

Neste trabalho utilizou-se um oscilador de frequência ligado a um potenciostato *CH Instruments Model 420*, como mostra a Figura 3.10. Os ensaios foram realizados, *in-situ*, para o crescimento potenciodinâmico, potencioestático e caracterização em meio orgânico. Após a obtenção do polímero este foi lavado com água milli-Q e com acetonitrilo, e seco com fluxo de azoto. A metodologia foi efetuada nas mesmas condições de potencial, velocidade de varrimento, número de ciclos e intervalo de tempo referidos anteriormente.

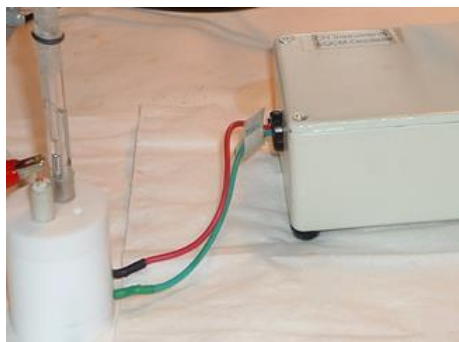


Figura 3.10: Montagem da célula eletroquímica com o oscilador de frequência.

3.2.4. Deflexão de raio laser

Os estudos dos fluxos de massa na interface elétrodo/eletrólito constituíam uma limitação na avaliação dos processos de conversão eletroquímica, principalmente na área da conversão energética. No entanto, atualmente, já existem algumas técnicas que, através da determinação dos gradientes de concentração junto às interfaces, conseguem avaliar qualitativa e quantitativamente a transferência mássica entre os elétrodos de um dado sistema eletroquímico [62]. Estas metodologias, baseiam-se em fenómenos óticos, nomeadamente o da refração da luz causada pela variação da concentração de espécies num dado meio que é atravessado por um feixe de luz colimado [63].

Os métodos de refração atraíram um grande interesse científico, grande parte, devido à estabilidade das fontes de luz, como por exemplo os lasers, à sua disponibilidade e ao seu baixo custo, bem como ao desenvolvimento de fotodiodos sensíveis à intensidade e posição luminosa [64]. Com base neste interesse, surgiu uma técnica designada por deflexão de raio laser (*Probe Beam Deflection*, PBD) ou efeito miragem [65]. Esta é uma técnica *in-situ* onde um feixe de luz colimado percorre uma região muito próxima da superfície de um elétrodo e paralelamente a este. A luz irá sofrer refração, tendo sempre em conta os gradientes de concentração na região adjacente ao elétrodo (camada de difusão ou de Debye) e os correspondentes gradientes do índice de refração nessa mesma região [65]. Assim, o PBD baseia-se num fenómeno de deflexão da luz, quando esta passa por um meio com um índice de refração variável.

A Figura 3.11 revela o efeito causado na direção de propagação da luz quando o feixe atravessa uma solução onde se estabeleceu um gradiente de concentração. De notar que, quando o feixe de luz colimado se aproxima da interface, este sofre um desvio traduzido pelo ângulo θ , tendo como referência o eixo de propagação do feixe incidente [66].

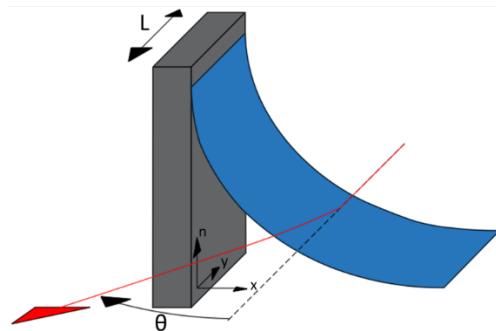


Figura 3.11: Esquema da deflexão de um feixe luminoso quando atravessa uma região com um determinado gradiente de índice de refração. Adaptado de [66].

A deflexão do raio laser, alinhado a uma distância muito residual e paralela à superfície do elétrodo de trabalho [41] é descrita pela Equação 3.6 :

$$\theta(x, t) = \frac{L}{n} \sum_i \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_i \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \quad \text{Equação 3.6}$$

Em que:

- $\theta(x, t)$ - é o ângulo de deflexão do feixe de luz ao instante t que atravessa o meio à distância x do elétrodo (rad);
- L - é o comprimento do elétrodo, ou seja, o percurso ótico em frente do mesmo (cm);
- n - é o índice de refração da solução eletrolítica;

- $(\partial n/\partial c)_i$ - é a variação do índice de refração da solução causado pela variação da concentração da espécie i ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^3$);
- $\partial c_i/\partial x$ - é o gradiente de concentração da espécie i perpendicular à superfície do eletrodo ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$).

É de referir que o sinal da deflexão (positivo/negativo) ^[67] está estabelecido convencionalmente, como se mostra na Figura 3.12:

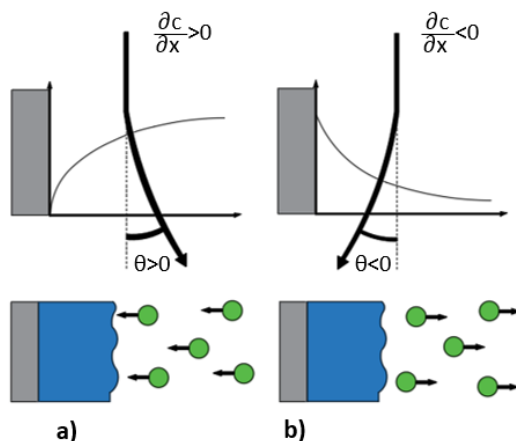


Figura 3.12: Convenção do sinal da deflexão do feixe de luz colimado em ensaios de PBD. Adaptado de ^[67].

Caso haja uma aproximação do feixe laser à amostra (menor gradiente de concentração), as espécies eletroativas abandonam o eletrodo modificado e seguem para a solução eletrolítica (deflexão negativa) enquanto no caso onde há um afastamento do feixe face à amostra (maior gradiente de concentração), as espécies eletroativas são transferidas do eletrólito para o eletrodo modificado (deflexão positiva) ^[67]. De salientar que o efeito miragem é uma técnica muito útil para investigar as trocas iónicas que ocorrem num dado filme polimérico, uma vez que esta é insensível às trocas de solvente (a variação da concentração é quase inexistente) e bastante sensível a espécies leves. Esta característica particular torna o efeito miragem complementar à EQCM que não distingue o solvente das outras espécies e é pouco sensível a espécies muito leves (por exemplo H^+ , Li^+) ^[41].

As técnicas eletroanalíticas, que fornecem informação termodinâmica e cinética relevante, não permitem por seu lado caracterizar com rigor os fenómenos de transferência de massa que ocorrem à superfície do eletrodo, em particular quando este fenómeno é bastante complexo. Assim, é necessário combinar as técnicas eletroquímicas e óticas e recorrer a métodos matemáticos, de forma a se conseguir quantificar certas propriedades do sistema. No caso particular do efeito miragem, há a impossibilidade de relacionar diretamente a informação eletroquímica e a de PBD, uma vez que há um atraso na identificação ótica dos eventos eletroquímicos provocado pela difusão das espécies entre o local onde o seu fluxo é monitorizado (posição do feixe laser) e o local da transferência de carga (eletrodo) ^[65]. Para resolver este retardamento, recorreu-se a um método matemático, designado por convolução temporal (integral temporal do produto escalar entre duas funções desfasadas no tempo) ^[68], que é capaz de quantificar os resultados da participação dos iões no processo de conversão redox, que são identificados eletroquimicamente e óticamente em instantes diferentes.

Esta, por sua vez, é definida pela Equação 3.7 ^[67]:

Equação 3.7

$$y(t) = \int_0^t x(\tau) \cdot F(t - \tau) d\tau = x(t) \cdot F(t)$$

Em que:

- $y(t)$ - é a função convoluída, obtida através da convolução temporal;
- $x(\tau)$ - é a função que irá sofrer o processo de convolução temporal;
- $F(t)$ - é a função de transferência, sendo a responsável por impor condições fronteira ao fluxo mássico na interface eletrodo/eletrólito.

No caso de um eletrodo plano de dimensões macroscópicas ($\varnothing > 50\mu\text{m}$) a difusão das espécies é basicamente linear e perpendicular à superfície do eletrodo. Assim, a função de transferência assumindo difusão linear semi-infinita das espécies envolvidas no processo redox ^[69], toma a forma apresentada na Equação 3.8:

$$F(x, t) = \frac{x}{\sqrt{\pi D t^3}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \text{Equação 3.8}$$

Em que:

- $F(x, t)$ - é a função transferência responsável pela natureza e pelas condições fronteira de transferência de massa;
- x - é a distância entre o feixe de luz colimado e a superfície do eletrodo de trabalho (cm);
- D - é o coeficiente de difusão da espécie transportada ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
- t - é o instante de tempo, ao qual ocorre o evento (s).

Esta função de transferência ^[69] vai permitir a projeção do sinal de um evento eletroquímico a uma distância x , ao final de um determinado tempo definido pela distância e coeficiente de difusão das espécies que foram geradas/consumidas. Tendo em conta a Equação 3.6, e sabendo que existe uma proporcionalidade entre o gradiente de concentração e o ângulo de deflexão, tem-se a Equação 3.9. Esta equação projeta a corrente medida no eletrodo para a distância a que se encontra o feixe de luz, e transforma-a em desvio do feixe causado por uma dada espécie particular gerada/consumida na transferência de carga que originou essa corrente ^[67].

$$\theta(x, t) = \frac{k_i \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right) L}{nD} \frac{1}{zF} F(x, t) \cdot j(t) \quad \text{Equação 3.9}$$

Em que:

- k_i - é um coeficiente que traduz a participação de uma dada espécie i para o fluxo iónico total;
- $\partial n/\partial c$ - é a variação do índice de refração da solução causado pela variação da concentração ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3$);
- $j(t)$ - é a densidade de corrente no instante t ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

De salientar que a primeira parcela do lado direito é um fator de amplificação correspondente à extensão de participação da espécie i para a sua contribuição no fluxo total ($\sum_i k_i = 1$).

Experimentalmente, utilizou-se esta técnica para avaliar o comportamento redox do filme em meio orgânico, tendo o crescimento do polímero sido realizado pelas técnicas indicadas nas secções 3.2.1 e 3.2.2. Os ensaios de caracterização dos filmes poliméricos, previamente sintetizados, foram efetuados com uma velocidade de varrimento de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ numa janela de potencial entre -0.90V e 0.80V vs. SCE em $0,1\text{M NaClO}_4$ e a -0.80V a 0.80V vs. SCE em $0,1\text{M NaBF}_4$. Os ensaios de PBD foram efetuados com recurso a um laser He-Ne de 3mW (*Oriel modelo 79202*) com um feixe com diâmetro de $1/e^2 = 0.63\text{mm}$. Uma lente de Fresnel, em quartzo, permite a convergência do feixe de luz colimado para um diâmetro no ponto focal de $1/e^2 = 50\mu\text{m}$, no centro da célula eletroquímica. Na Figura 3.13 está apresentado um esquema do efeito miragem.

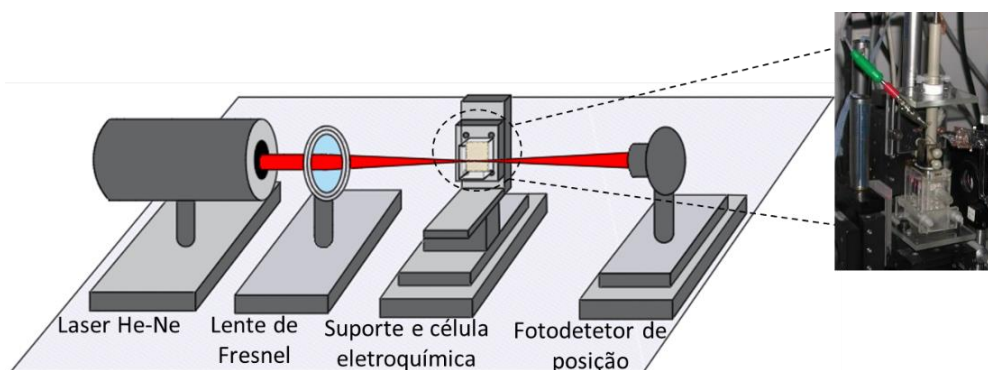


Figura 3.13: Esquema dos constituintes do efeito miragem.

Após montagem da célula eletrolítica, procedeu-se ao alinhamento do eléctrodo de forma a que o feixe de luz se encontre paralelo ao eléctrodo de trabalho. Para se poder controlar o sistema, utilizou-se um microcontrolador *Oriel Encoder Mike Controller 18011* que consegue alterar a posição e orientação do eléctrodo e a posição do fotodetector presente na estrutura do PBD.

Este microcontrolador possui três motores que executam distintos papéis no controlo do feixe de luz e do fotodetector: o primeiro motor movimenta verticalmente o fotodetector, que possui dois fotodiodos que distam $10\mu\text{m}$ entre si; o segundo motor é responsável pela orientação do eléctrodo de trabalho de forma a colocar a superfície do eléctrodo paralela ao feixe de luz; e por último, o terceiro motor movimenta verticalmente a estrutura onde se situa a célula eletroquímica, deslocando assim o eléctrodo de trabalho.

Por sua vez, o fotodetector está ligado a um amplificador diferencial (desenvolvido na FCUL), que permite acompanhar o desvio do feixe de luz com uma resposta de deflexão igual a $97\mu\text{rad}\cdot\text{V}^{-1}$ nas condições experimentais utilizadas. Para além disso, este amplificador consegue obter a soma e a diferença das componentes da corrente resultante (i_1 e i_2 , correspondentes às correntes desenvolvidas nos fotodiodos de posição 1 e 2) do processo de alinhamento, o que facilita o correto posicionamento de todo o sistema^e. Após o processo de alinhamento, utilizou-se um potenciostato (analógico, desenvolvido na Universidade de Southampton) para controlar o processo eletroquímico e medir a corrente resultante, estando este ligado a um gerador de ondas (PPR1) onde se estabelece os valores da janela de potencial e da velocidade de varrimento. Depois de se estabelecerem os valores indicados,

^e Para se conseguir obter os resultados desejados, é de extrema importância que a soma das componentes tenha o maior valor possível (um máximo absoluto), enquanto a diferença das mesmas seja exatamente igual a zero. Para que isto aconteça, é obrigatório a inexistência de impurezas na célula eletroquímica e na solução de caracterização a colocar na mesma, sendo esta última previamente filtrada.

utilizou-se o método proposto por Vieil *et al.* para estimar a distância mínima entre o eletrodo e o laser ($x_0=93\mu\text{m}$), acrescentando uma distância vertical de $50\mu\text{m}$, totalizando uma distância total de $143\mu\text{m}$ entre o eletrodo e o feixe de luz para todos os ensaios.

Os voltamogramas e defletogramas potenciostato foram registados num registador analógico (*Yokogawa 3023 X-Y1Y2 Recorder*). Estas representações gráficas foram digitalizadas e os resultados compilados em ficheiros .txt ou .opj. Os voltamogramas e os defletogramas foram representados em função do tempo recorrendo ao software *Wincourbes* (E. Vieil). A convolução temporal do registo $j-t$, e seu ajuste à curva $\theta-t$, que permite calcular quantitativamente a percentagem de catiões e de aniões envolvidos nos processos redox do filme polimérico, foi conseguida com recurso ao software *Convolve* (E. Vieil). Neste último apenas é necessário introduzir um parâmetro que depende da distância entre o eletrodo e o laser e do coeficiente de difusão da espécie i , como também do fator de amplificação calculado para essa espécie [68]. Os coeficientes de difusão das espécies iónicas e do sal foram obtidos a com recurso a medidas de condutância dos meios eletrolíticos a 18°C , tendo para tal sido utilizado um condutivímetro *Metrohm 644*. O valor da condutância [70] é dado pela Equação 3.10.

$$G = R^{-1} = \frac{A}{\rho l} \quad \text{Equação 3.10}$$

Em que:

- G - é a condutância (Ω^{-1} ou S);
- R - é a resistência do meio eletrolítico (Ω);
- A - é a área dos eletrodos (cm^2);
- ρ - é a resistividade do meio eletrolítico ($\Omega \cdot \text{cm}$);
- l - é a distância entre os eletrodos (cm);

Por sua vez a condutância pode-se relacionar com a condutividade elétrica [70] através da Equação 3.11 e da Equação 3.12.

$$\chi = \rho^{-1} = \frac{Gl}{A} \quad \text{Equação 3.11}$$

$$\chi = KG \quad \text{Equação 3.12}$$

Em que:

- χ - é a condutividade elétrica ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$);
- K - é a constante de célula, l/A (cm^{-1}).

Com isto e através do valor de condutividade consegue-se determinar o coeficiente de difusão de uma determinada espécie que é dado pela Equação 3.13 (equação de Nernst-Einstein [70]).

$$\Lambda = \frac{z^2 F^2}{RT} (D^+ + D^-) \quad \text{Equação 3.13}$$

Em que:

- Λ - é condutividade molar ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$);
- D^+ - é o coeficiente de difusão do catião ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
- D^- - é o coeficiente de difusão do anião ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

No entanto também se pode relacionar o coeficiente de difusão o ião positivo e do ião negativo com o coeficiente de difusão do sal ^[71] através da Equação 3.14.

$$D_{sal} = \frac{(z^+ + z^-) \cdot (D^+ \cdot D^-)}{z^+ \cdot D^+ + z^- \cdot D^-} \quad \text{Equação 3.14}$$

Em que:

- D_{sal} - é o coeficiente de difusão do sal em ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
- z^+ - é a carga do catião;
- z^- - é a carga do anião;

Assim, consegue-se obter o fluxo de massa da espécie iónica projetado à distância x do eléctrodo. O ajuste da curva convoluída do defletograma obtido experimentalmente permite determinar o valor de k_i da espécie desejada, ou seja, a participação relativa que cada espécie possui no processo de transferência de carga.

3.2.5. Microscopia de força atómica

As microscopias com resolução atómica, surgiram com o objetivo de se poder analisar uma estrutura molecular à nano-escala. Atualmente, utilizam-se as microscopias de varrimento de sonda (*Scanning Probe Microscopy*, SPM) ^[72] que se baseiam na interação de uma ponta atómicamente afiada com uma determinada superfície. Uma das microscopias de varrimento de sonda é a microscopia de força atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), onde a medição da força exercida na ponta permite a obtenção de informação topográfica e mecânica.

Esta técnica possui uma sonda montada na extremidade de um cantiléver (haste flexível) que durante o varrimento encontram-se muito próximo ou em contacto com a superfície da amostra ^[73]. O cantiléver é geralmente de silício ou nitreto de silício. Quando a ponta se aproxima da superfície da amostra, surgem forças entre ambas que originam deflexões no cantiléver. Estas serão detetadas por um feixe laser que incide na zona superior do cantiléver e, após a reflexão, é focado num fotodetector de posição. Durante o varrimento, e à medida que ocorrem as deflexões do cantiléver, a posição do feixe laser no fotodetector altera-se.

Um mecanismo de *feedback* ^[72] permite ajustar a distância entre a ponta e a amostra, de modo a manter uma constância de forças, evitando que a ponta danifique a superfície. A amostra, por sua vez, é montada num suporte piezoelétrico, que permite movê-la nas direções horizontais x e y , para varrer a superfície e na direção vertical z , que depende fortemente da constante de mola do cantiléver e que serve para manter uma força constante durante a medição da amostra. No decorrer do varrimento, as posições do suporte piezoelétrico são registadas, formando uma imagem topográfica. Na Figura 3.14 está evidenciado o processo retroativo referido ^[74].

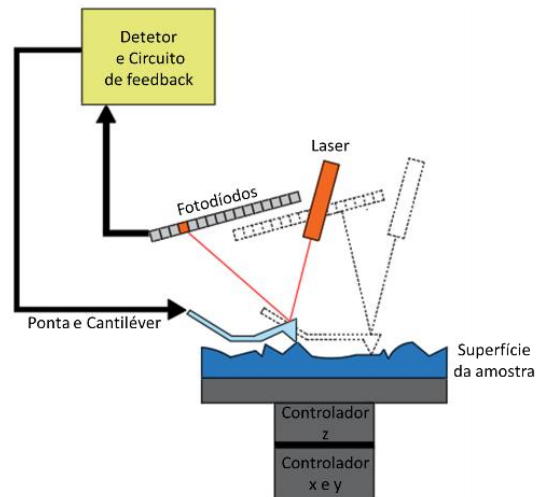


Figura 3.14: Esquema do mecanismo retroativo de obtenção de imagem na AFM. Adaptado de [74].

Quando a ponta toca na superfície da amostra verificam-se forças repulsivas interatômicas de curto alcance e forças atrativas de longo alcance [75]. A AFM pode funcionar de três modos distintos, dependendo das forças existentes entre a ponta e a amostra e do tipo da amostra [76]:

- O modo de operação de contacto (*contact mode*), onde a topografia é originada pelo controlo na deflexão do cantiléver. Este modo permite resolução atómica em superfícies muito lisas;
- O modo de não-contacto (*noncontact mode*), onde o cantiléver oscila a uma certa distância da superfície. Este modo está limitado para superfícies onde a camada de fluido adsorvida à superfície é pequena ou inexistente;
- E por último, o modo de contacto intermitente (*tapping mode*), que tal como o anterior, o cantiléver oscila perto da superfície, sendo muito indicado para superfícies macias e com alguma rugosidade, como por exemplo polímeros eletronicamente condutores.

As imagens topográficas foram obtidas, *ex-situ*, num microscópio de força atómica *MultiMode* equipado com um controlador *NanoScope V* (*Digital Instruments, Veeco*). As imagens foram obtidas ao ar, à temperatura ambiente, em modo de contacto intermitente. Para além da topografia também se retirou a rugosidade (calculada automaticamente nos softwares de controlo da AFM), que é um fator indicativo das saliências e as depressões presentes na amostra. Após uma primeira análise topográfica, foi realizado um risco, com uma folha de papel, na superfície da amostra com o intuito de se medir a espessura do filme polimérico pela análise perfilométrica da imagem topográfica.

3.2.6. Elipsometria

A elipsometria é uma técnica ótica em que é medida a variação do estado de polarização de um feixe de luz colimado após este sofrer uma reflexão especular numa amostra. Nesta técnica, incide-se um feixe de luz colimado de comprimento de onda λ , com um dado estado de polarização a um certo ângulo de incidência (φ_0) no material em estudo, e verifica-se o efeito de alteração no seu estado de polarização [77]. Um dos conceitos que suporta a elipsometria, é a teoria da reflexão da luz. A radiação eletromagnética pode ser descrita pela propagação do seu campo elétrico e magnético. Uma vez que estes campos estão em fase entre si, pode-se descrever a propagação e reflexão da luz por qualquer deles, optando-se normalmente pela componente elétrica por ter maior amplitude que a componente magnética. A polarização de uma luz pode ser conseguida quando se passam elementos óticos na frente do feixe de modo a permitir que os campos elétricos sejam orientados segundo uma determinada direção.

O vetor campo elétrico é composto por duas componentes ortogonais: a componente paralela (p) e a componente perpendicular ao plano de incidência (s). Quando as componentes se encontram em fase, a radiação do feixe de luz fica linearmente polarizada. No entanto, se as componentes possuírem diferença de fase igual a 90° , a radiação do feixe de luz será circularmente polarizada. Caso a diferença de fase entre as duas componentes estiver entre 0° e 90° , então a radiação do feixe de luz estará elipticamente polarizada. Quando há uma interação de um feixe de luz linearmente polarizado com uma superfície, existe a alteração no estado de polarização da luz especularmente refletida. Assim, como mostra a Figura 3.15, esta reflexão pode introduzir uma diferença de fase, Δ , das componentes ortogonais do vetor campo elétrico e uma variação do seu azimute, Ψ .

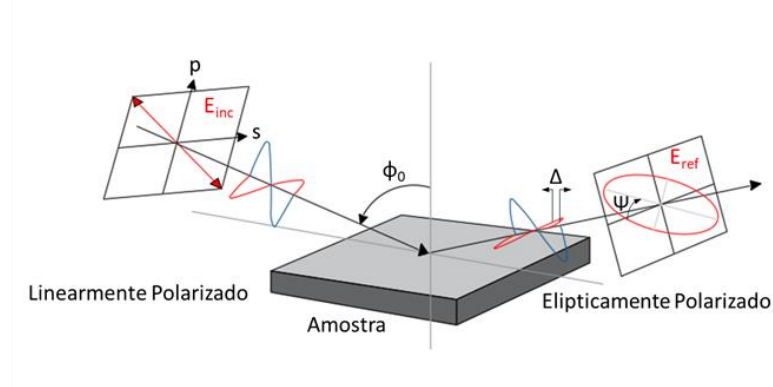


Figura 3.15: Reflexão de uma luz linearmente polarizada numa superfície. Adaptado de [78].

Os coeficientes de reflexão de Fresnel [77] são as razões entre as intensidades dos vetores campo elétrico do feixe refletido e os do feixe incidente - Equação 3.15 e Equação 3.16. Estes coeficientes determinam as propriedades óticas de uma determinada superfície.

$$\hat{r}_p = \frac{\vec{E}_p^{ref}}{\vec{E}_p^{inc}} \quad \text{Equação 3.15}$$

$$\hat{r}_s = \frac{\vec{E}_s^{ref}}{\vec{E}_s^{inc}} \quad \text{Equação 3.16}$$

Em que:

- \hat{r}_p - é o coeficiente de reflexão de Fresnel no plano paralelo ao plano de incidência;
- \vec{E}_p^{ref} - é a intensidade do vetor campo elétrico do feixe refletido no plano paralelo ao plano de incidência ($N \cdot C^{-1}$);
- \vec{E}_p^{inc} - é a intensidade do vetor campo elétrico do feixe incidente no plano paralelo ao plano de incidência ($N \cdot C^{-1}$).
- \hat{r}_s - é o coeficiente de reflexão de Fresnel no plano perpendicular ao plano de incidência;
- \vec{E}_s^{ref} - é a intensidade do vetor campo elétrico do feixe refletido no plano perpendicular ao plano de incidência ($N \cdot C^{-1}$);

- \vec{E}_s^{inc} - é a intensidade do vetor campo elétrico do feixe incidente no plano perpendicular ao plano de incidência ($N \cdot C^{-1}$).

Para um sistema constituído por duas fases semi-infinitas, Figura 3.16, (eletrólito e substrato), os coeficientes de reflexão de Fresnel ^[78] para as componentes paralela e perpendicular são dadas pelas Equação 3.17 e Equação 3.18.

$$\hat{r}_p^{0 \rightarrow 1} = \frac{\hat{n}_1 \cos \varphi_0 - n_0 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_0 + n_0 \cos \varphi_1} \quad \text{Equação 3.17}$$

$$\hat{r}_s^{0 \rightarrow 1} = \frac{n_0 \cos \varphi_0 - \hat{n}_1 \cos \varphi_1}{n_0 \cos \varphi_0 + \hat{n}_1 \cos \varphi_1} \quad \text{Equação 3.18}$$

Em que:

- $\hat{r}_p^{0 \rightarrow 1}$ - é o coeficiente de reflexão de Fresnel da interface eletrólito-substrato no plano paralelo ao plano de incidência;
- $\hat{r}_s^{0 \rightarrow 1}$ - é o coeficiente de reflexão de Fresnel da interface eletrólito-substrato no plano perpendicular ao plano de incidência;
- \hat{n}_1 - é o índice de refração (complexo) do substrato;
- n_0 - é o índice de refração do eletrólito;
- φ_0 - é o ângulo de incidência que o feixe de luz colimado faz ao incidir numa dada superfície ($^\circ$);
- φ_1 - é o ângulo de propagação da luz no substrato ($^\circ$).

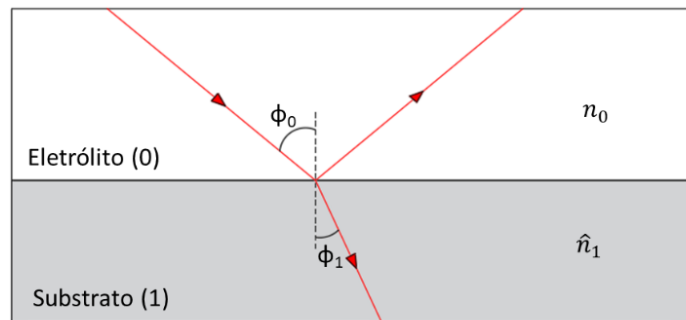


Figura 3.16: Reflexão especular de um feixe de luz que incide num sistema com dois meios. Adaptado de ^[77].

De notar que os ângulos φ_0 e φ_1 estão relacionados pela lei de Snell ^[78] - Equação 3.19:

$$n_0 \sin \varphi_0 = \hat{n}_1 \sin \varphi_1 \quad \text{Equação 3.19}$$

No caso dos índices de refração das fases ^[78] não transparentes (\hat{n}), estes assumem valores complexos uma vez que há extinção da intensidade luminosa durante a sua propagação - Equação 3.20:

$$\hat{n} = n - ik \quad \text{Equação 3.20}$$

Em que:

- \hat{n} - é o índice de refração complexo da fase absorvora de luz;
- n - é o índice de refração do material (componente real);
- k - é o coeficiente de extinção do material.

É através do índice de refração que se pode concluir se o material é mais ou menos poroso, uma vez que este serve de indicador da densidade ótica de um filme ou substrato. O valor de k está associado à menor ou maior extensão da absorção da luz pelo filme, que por seu lado está intimamente relacionada com a deslocalização eletrónica no caso particular dos polímeros condutores.

Para um sistema de 3 fases, Figura 3.17, como é um caso de um filme uniforme e homogéneo depositado num substrato em contacto com um eletrólito, os coeficientes de reflexão de Fresnel ^[77] são dados pelas Equação 3.21 e Equação 3.22:

$$\hat{r}_p^{0 \rightarrow 1 \rightarrow 2} = \frac{\hat{r}_p^{0 \rightarrow 1} + \hat{r}_p^{1 \rightarrow 2} e^{-2i\beta}}{1 + \hat{r}_p^{0 \rightarrow 1} \hat{r}_p^{1 \rightarrow 2} e^{-2i\beta}} \quad \text{Equação 3.21}$$

$$\hat{r}_s^{0 \rightarrow 1 \rightarrow 2} = \frac{\hat{r}_s^{0 \rightarrow 1} + \hat{r}_s^{1 \rightarrow 2} e^{-2i\beta}}{1 + \hat{r}_s^{0 \rightarrow 1} \hat{r}_s^{1 \rightarrow 2} e^{-2i\beta}} \quad \text{Equação 3.22}$$

Em que:

- $\hat{r}_p^{0 \rightarrow 1 \rightarrow 2}$ - é o coeficiente de reflexão de Fresnel correspondente à interface eletrólito-filme-substrato, segundo uma direção paralela;
- $\hat{r}_s^{0 \rightarrow 1 \rightarrow 2}$ - é o coeficiente de reflexão de Fresnel correspondente à interface eletrólito-filme-substrato, segundo uma direção perpendicular;
- $\hat{r}_p^{1 \rightarrow 2}$ - é o coeficiente de reflexão de Fresnel da interface filme-substrato, segundo uma direção paralela;
- $\hat{r}_s^{1 \rightarrow 2}$ - é o coeficiente de reflexão de Fresnel da interface filme-substrato, segundo uma direção perpendicular;
- β - é a mudança de fase provocada pela presença do filme.

Onde β corresponde traduz a mudança de fase que a onda sofre quando atravessa o filme devido às múltiplas reflexões que têm lugar nas suas fronteiras ^[79]. Este parâmetro é a função da espessura do filme e é dado pela Equação 3.23:

$$\beta = 2\pi \frac{e}{\lambda} \hat{n}_1 \cos \varphi_1 \quad \text{Equação 3.23}$$

Em que:

- e - é a espessura do filme (cm);
- λ - é o comprimento de onda da radiação do feixe de luz (cm);
- \hat{n}_1 - é o índice de refração complexo do filme polimérico;

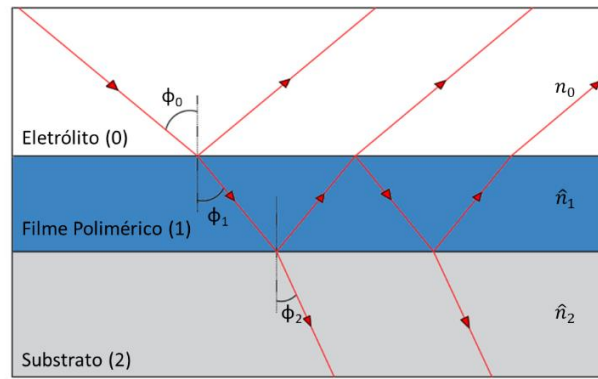


Figura 3.17: Reflexão especular de um feixe de luz que incide num sistema com três meios. Adaptado de [77].

Na elipsometria, apesar de existirem várias variáveis, um dos objetivos é conseguir determinar os parâmetros do desvio de fase (Δ) e do ângulo azimutal (Ψ). O Δ indica a alteração da diferença de fase pode variar entre 0 a 360°. O Ψ representa a tangente do quociente entre os valores dos coeficientes de reflexão de Fresnel, e pode variar entre 0 a 90°. Por intermédio do coeficiente complexo de reflexão (ρ), que representa o quociente entre os coeficientes de reflexão de Fresnel, relaciona estes coeficientes de reflexão com os parâmetros elipsométricos [79] referidos anteriormente através da Equação 3.24:

$$\rho = \frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{Equação 3.24}$$

Em que:

- ρ - é o coeficiente complexo de reflexão;
- Ψ - é o ângulo azimutal (°);
- Δ - é o desvio de fase (°).

No caso de um sistema composto por 3 fases, o Δ e Ψ dependem dos índices de refração do eletrólito, do filme e do substrato, da espessura do filme, do ângulo de incidência e do comprimento de onda. Este é o tipo de sistema que se obteve neste trabalho.

Os estudos elipsométricos foram realizados *ex-situ*, onde se considera que o meio 0 será o ar, que possui um índice de refração unitário e, por não ser um absorvedor de luz, um coeficiente de extinção nulo. Os ensaios foram efetuados num elipsómetro de analisador rotativo *Sentech 400*, no qual o feixe de luz é gerado por um laser He-Ne com um comprimento de onda de 632,8 nm. Para além do feixe de luz linearmente polarizado a 45°, pertencente ao emissor, o elipsómetro também possui uma base de apoio, que pode ser ajustada de forma a que o feixe de luz incida na amostra e seja refletido para o analisador rotativo que determina o estado de polarização do feixe de luz refletido.

Após a síntese dos filmes poliméricos, efetuaram-se duas medidas elipsométricas para cada polímero a ângulos de incidência de 60° e 70°. Posto isto conseguiram-se obter os respetivos Δ e Ψ , das amostras. Depois da medição destes valores, foi também realizada uma avaliação do índice de refração complexo do substrato. Considerando as medidas experimentais das amostras e os valores de espessura calculados por AFM, obteve-se um sistema de 2 incógnitas para dois parâmetros experimentais. Recorreu-se a um método computacional para determinar os valores do índice de refração e do coeficiente de extinção dos filmes, assumindo um modelo que considera que este é uniforme e isotrópico.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Cabe, agora, apresentar e discutir os resultados obtidos pelas diferentes metodologias apresentadas anteriormente. Concretamente, a modificação dos elétrodos foi realizada por dois processos distintos. O polímero eletricamente condutor foi crescido potenciodinamicamente na superfície do eletrodo de trabalho através de voltametria cíclica e por cronoamperometria, onde o filme foi crescido potenciostaticamente. Utilizaram-se várias técnicas eletroquímicas, óticas e microgravimétricas para analisar o comportamento eletroquímico, a massa, constantes dielétricas, a morfologia, a espessura e os fluxos de massa que ocorrem durante o processo de carga e descarga do filme polimérico.

4.1. Síntese, caracterização eletroquímica e microgravimetria do PEDOT:PSS

4.1.1. Crescimento potenciodinâmico

Para o crescimento potenciodinâmico dos filmes PEDOT:PSS estabeleceu-se, após vários ensaios de definição da janela de potenciais, que o melhor intervalo de potencial tinha como limite catódico -0.80V vs. SCE e como limite anódico 0.85V vs. SCE . Esta janela permite a formação de um filme polimérico uniforme na superfície do eletrodo de trabalho, sem ocorrer evolução de oxigénio e de hidrogénio, exibindo um carácter reprodutível e um lento e extenso processo de relaxação estrutural, de modo a adquirir um estado de baixa energia durante o processo de conversão redox. Por sua vez, optou-se por crescimentos potenciodinâmicos realizados a duas velocidades de varrimento distintas ($20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para a mesma janela de potencial, efetuando-se 3 e 5 ciclos de potencial para o crescimento a $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, e 5 ciclos de potencial para o crescimento a $v = 50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A Figura 4.1 apresenta os voltamogramas registados durante a síntese potenciodinâmica dos filmes poliméricos, estando também evidenciada, na Figura 4.1 a), a variação de massa, obtida por EQCM, durante o processo de síntese.

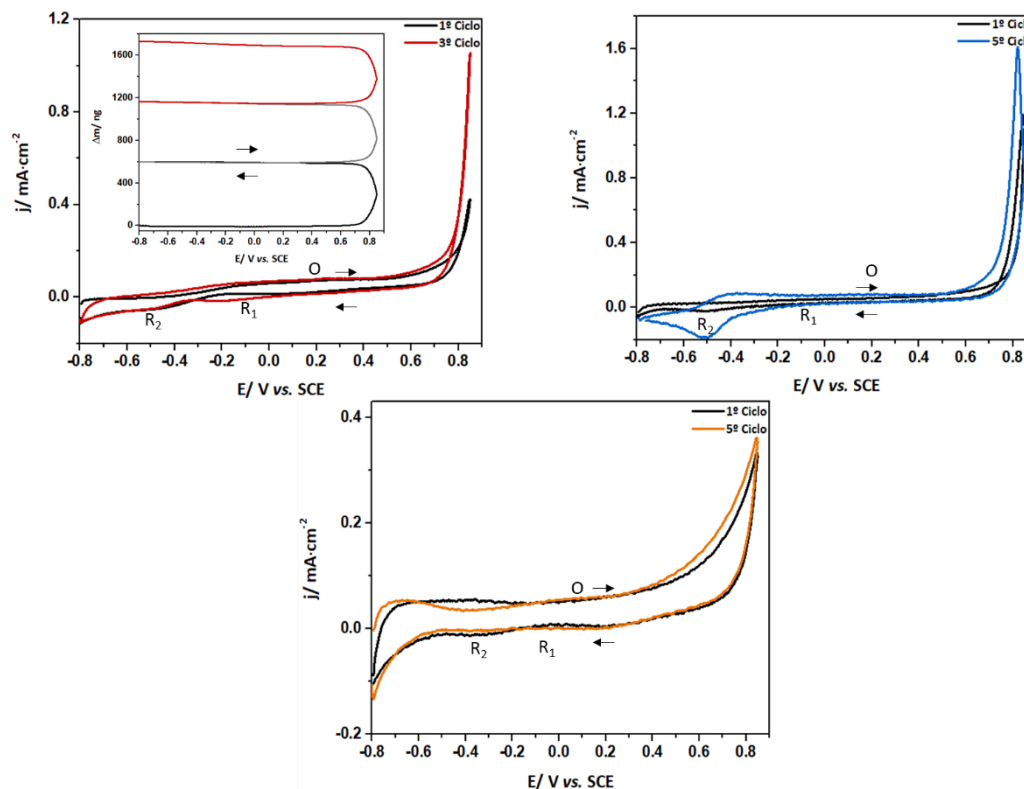


Figura 4.1: Voltamogramas cíclicos da síntese potenciodinâmica do PEDOT:PSS (10mM de EDOT e 0.1M de PSS), nas seguintes condições: a) $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 varrimentos de potencial; b) $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 varrimentos de potencial; c) $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 varrimentos de potencial.

Com a observação do crescimento potenciodinâmico com 3 varrimentos de potencial e com uma velocidade de varrimento correspondente a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 4.1 a)) pode verificar-se, no varrimento anódico, um aumento da densidade de corrente a potenciais superiores a 0.72V (registado no primeiro ciclo), correspondente à oxidação do monómero e formação do radical catião, que é responsável pelo início da polimerização. Esse potencial de oxidação diminui nos ciclos consecutivos (no terceiro ciclo o potencial de oxidação ocorre por volta dos 0.70V) devido à acumulação de oligómeros na vizinhança do elétrodo de trabalho, mais facilmente oxidáveis que o próprio monómero. O cruzamento das linhas de densidade de corrente, a cerca de 0.82V para o primeiro ciclo e 0.78V para o terceiro ciclo, é característico da formação de uma nova fase sobre o elétrodo de trabalho, resultante do processo de nucleação do polímero na superfície electródica. Ao longo do processo de eletropolimerização do EDOT, observa-se uma banda anódica (O) (0.20V para todos os varrimentos) correspondente à oxidação do polímero, registando um incremento de densidade de corrente de ciclo para ciclo indicativo do crescimento do filme polimérico. Por sua vez, o sentido do varrimento de potencial é invertido a 0.85V, começando então a ocorrer a redução do filme formado. Durante o processo redutivo evidenciam-se dois picos de redução, aproximadamente a -0.10V (R_1) e a -0.52V (R_2), o que está de acordo com o reportado ^[80]. Ao longo do processo de conversão redox, há um incremento das densidades de corrente envolvidas na oxidação do monómero, o que permite um aumento da área real do filme polimérico causado pela formação de mais material à sua superfície, o que, por sua vez, aumenta a massa do próprio polímero. Este aspeto é evidenciado pelo *inset* da Figura 4.1 a) que mostra o incremento de massa que tem lugar durante os três ciclos da síntese. Com efeito a deposição de material polimérico à superfície do elétrodo ocorre a valores de potencial entre ≈ 0.70 e 0.85V atingindo-se uma massa final de polímero depositado após os três ciclos de varrimento de potencial de cerca de $8.7\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Na Figura 4.1 b) mostra-se os voltamogramas correspondentes ao crescimento potenciodinâmico com uma velocidade de varrimento de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ mas com mais dois varrimentos de potencial que a Figura 4.1 a). Verifica-se, uma vez mais, um aumento de densidade de corrente a 0.72V, evidenciado no primeiro ciclo, correspondente à oxidação do monómero e formação de radicais catião. Também aqui este valor de *onset* de potencial diminui nos ciclos sucessivos, tendo lugar a cerca de 0.66V no quinto ciclo. Neste crescimento, também se dá um cruzamento das linhas de corrente resultante do processo de nucleação do polímero. No entanto esta interseção ocorre a um potencial mais baixo (0.77V) em comparação com o primeiro ciclo da Figura 4.1 a), estando relacionada com o a utilização de uma nova solução de polimerização. Também é importante referir que não ocorre o processo de nucleação no último varrimento uma vez que a superfície do elétrodo de trabalho já estará completamente coberta por filme polimérico. Este filme polimérico, como tem mais dois varrimentos de potencial conduz a densidades de corrente mais elevadas que as da Figura 4.1 a), o que indica que este polímero será mais espesso do que o polímero crescido nas condições da anterior.

Para um crescimento potenciodinâmico com 5 varrimentos de potencial, mas para uma velocidade de varrimento igual a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 4.1 c)) verifica-se no segmento anódico um aumento da densidade de corrente a potenciais superiores a 0.50V, evidenciando o momento inicial da oxidação do monómero e formação do radical catião. Para os seguintes ciclos, este potencial de oxidação diminui (no quinto ciclo o potencial de oxidação ocorre por volta dos 0.43V) devido à acumulação dos oligómeros tal como como acontece com os outros crescimentos. No processo de oxidação ocorre um pico anódico aproximadamente aos 0.10V e durante o processo de redução advêm dois picos de redução, aproximadamente aos 0V e aos -0.35V. Em comparação com os outros crescimentos verifica-se que, para velocidades mais altas, o tempo ao qual o elétrodo está a um potencial compatível com a oxidação do monómero é menor. Assim, espera-se uma menor quantidade de radicais-catão formados pelo que a superfície do elétrodo de trabalho poderá não ficar completamente coberta por um filme fino compacto.

A Tabela 4.1 sumaria os valores dos potenciais de picos de oxidação e de redução medidos durante o crescimento potenciodinâmico dos filmes de PEDOT:PSS. O facto de o filme crescido à maior velocidade de varrimento apresentar menores sobrepotenciais para as conversões redox (menor potencial de oxidação e potenciais de redução menos negativos) aponta para a formação de matrizes mais porosas permitindo processos de oxidação/redução mais facilitados no que concerne às trocas iónicas.

Tabela 4.1: Potenciais de picos de oxidação e de redução durante o crescimento potenciodinâmico dos filmes de PEDOT:PSS.

Condições	E_p O/ V vs. SCE	E_p R ₁ / V vs. SCE	E_p R ₂ / V vs. SCE
$v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 3 ciclos CV _g	0.20	-0.10	-0.52
$v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 5 ciclos CV _g	0.20	-0.10	-0.52
$v = 50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 5 ciclos CV _g	0.10	0	-0.35

4.1.2. Caracterização eletroquímica e eletromicrogravimétrica dos filmes sintetizados potenciodinamicamente

As baterias de ião sódio tal, como as baterias de ião lítio, podem utilizar como solvente o carbonato de propileno. No entanto a sua elevada viscosidade ($\eta = 2.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ em 25°C)^[81] dificulta a realização de ensaios no EQCM. Para além disso, o valor de potencial menos negativo do sódio face ao lítio ($E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04\text{V}$ e $E^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.71\text{V}$) pode permitir a utilização de um solvente com menor janela de potencial de trabalho. Assim, a caracterização dos processos redox dos filmes de PEDOT:PSS foi acompanhada por medidas eletromicrogravimétricas em soluções de NaClO_4 em acetonitrilo extrasseco ($\eta = 0.37\text{mPa}\cdot\text{s}$ em 25°C)^[81]. Tal como no crescimento potenciodinâmico, também foi necessário estabelecer uma janela de potenciais e uma velocidade de varrimento para a caracterização neste meio. Posto isto, e após vários ensaios, chegou-se à conclusão que o melhor intervalo de caracterização é entre -0.90V a 0.80V vs. SCE. A caracterização realizou-se durante 20 ciclos, a uma velocidade de varrimento igual a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de modo a adquirir reprodutibilidade da resposta eletroquímica, conseguida após substituição na matriz polimérica de todo o solvente empregue na síntese (água) pelo solvente usado na caraterização. Para que esteja assegurada a mesma condição inicial dos eléctrodos modificados no início de cada ensaio, estipulou-se um tempo de descarga correspondente a 2 minutos, período durante o qual o eléctrodo era sujeito ao potencial inicial de varrimento (-0.90V).

Na Figura 4.2 encontra-se apresentada a caracterização voltamétrica do comportamento redox para um filme de PEDOT:PSS, sintetizado potenciodinamicamente com uma velocidade de varrimento igual a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 3 varrimentos, bem como a densidade de carga eléctrica e a variação de massa registada durante o ensaio.

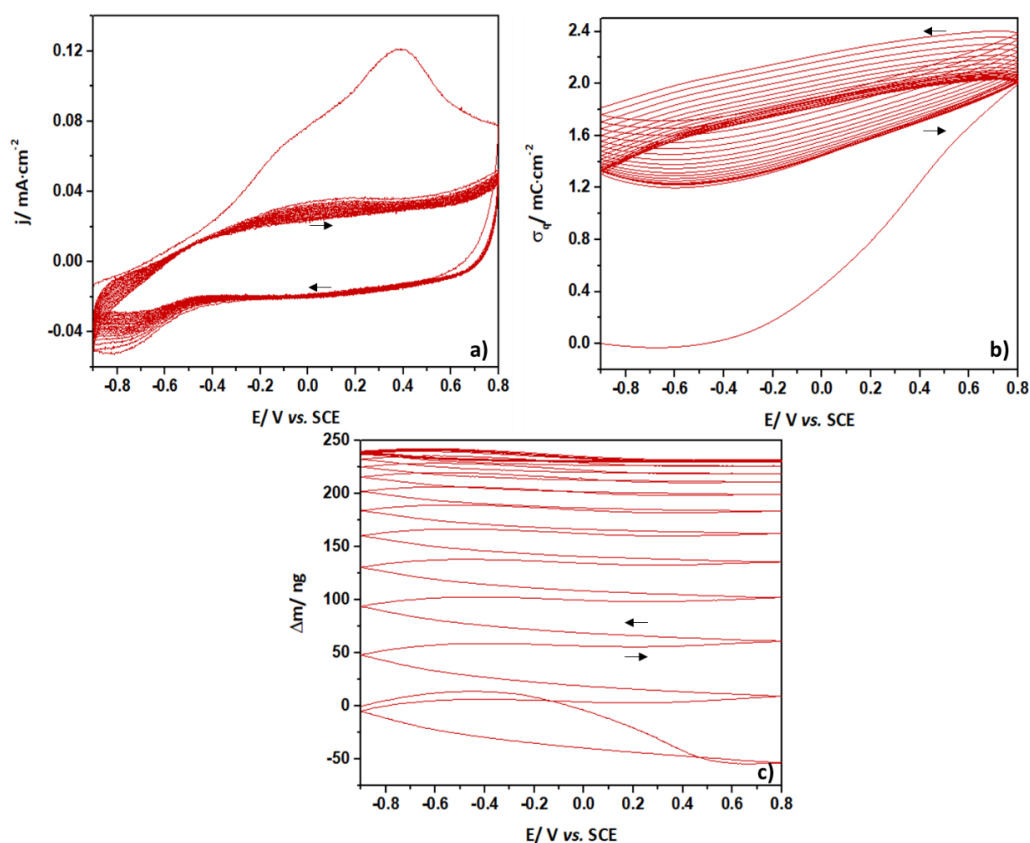


Figura 4.2: Caracterização do eletrodo modificado em meio orgânico (0.1M NaClO₄:CH₃CN): a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, medida por eletromicrogravimetria.

Na Figura 4.2 a) verifica-se que a resposta voltamétrica obtida espelha um material com uma elevada pseudo capacidade resultante dos processos faradaicos que envolvem o filme polimérico, forçando-o a acumular iões dopantes na dupla camada eletrificada. Verifica-se também que de varrimento em varrimento, o polímero sofre rearranjos na sua estrutura, uma vez que está a incorporar a solução de caracterização e que vai substituir a água presente na cadeia polimérica por moléculas de acetonitrilo. Estas alterações a nível estrutural vão ocorrendo até à estabilização do filme que ocorre por volta do décimo segundo varrimento de potencial. A partir desse ciclo, o polímero torna-se totalmente estável ao meio e com a conversão redox reproduzível sendo estas duas das características mais desejáveis para a preparação de cátodos para baterias.

Ao integrar a densidade de corrente dos 20 varrimentos de potencial, obtém-se a densidade de carga do processo de conversão redox (Figura 4.2 b)). De notar que após a estabilização do polímero ao meio orgânico, a carga gerada em oxidação será consumida em redução, atingindo valores bastante próximos do valor inicial como se poderá observar posteriormente. Esta razão de carga oxidativa e redutiva unitária, é outra característica bastante desejada para um cátodo presente numa bateria secundária. Com a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, e através dos seus movimentos oscilatórios, é possível obter a variação de frequência, que pode ser transformada em variação de massa através da Equação 3.4 Observa-se pela Figura 4.2 c) que há uma diminuição de massa durante o processo de oxidação e um aumento significativo de massa quando ocorre a redução (esta variação de massa será explicada mais pormenorizadamente na Figura 4.3). Após a estabilização do material polimérico no meio orgânico a variação de massa torna-se constante de ciclo para ciclo, ou seja, a massa que perde durante oxidação é quantitativamente reposta na redução, verificando-se esta resposta em ciclos consecutivos.

Na Figura 4.3 está apresentado o 18º ciclo de caracterização eletroquímica (densidade de corrente e densidade de carga) e variação de massa, obtida por eletromicrogravimetria, que ocorre durante o processo redox do filme crescido potenciodinamicamente a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 ciclos de potencial (Figura 4.2).

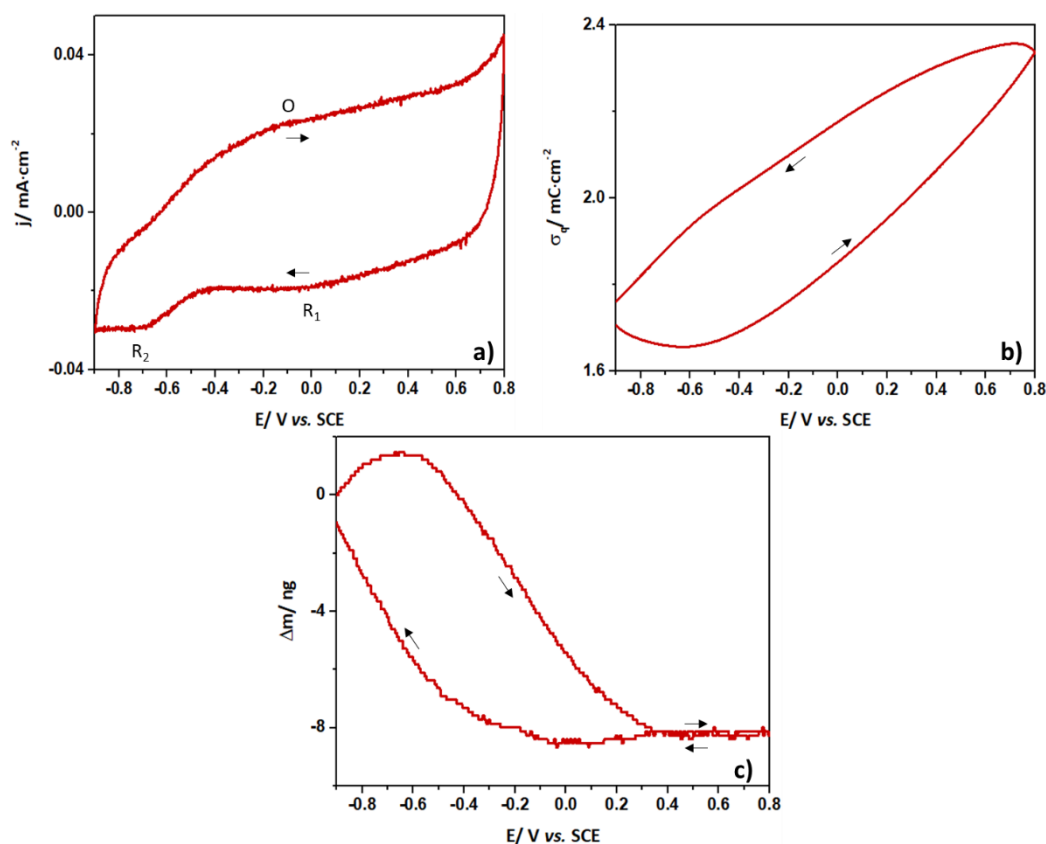


Figura 4.3: Caracterização de um filme de PEDOT:PSS, em (0.1M NaClO₄:CH₃CN), crescido em CVg a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 varrimentos de potencial: a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, obtida por eletromicrogravimetria.

Como se pode verificar pela Figura 4.3 a), após o material se tornar estável ao meio, existe um incremento da densidade de corrente, durante o varrimento anódico e catódico, relacionada com a acumulação de carga na dupla camada. Para além disso, e também devido à estabilização do material, o voltamograma apresenta um pico de oxidação e duas bandas de redução, aos -0.10V e aos 0V e -0.73V, respetivamente, correspondentes aos processos faradaicos de oxidação e redução do polímero. Na Figura 4.3 b) está representada a densidade de carga que se regista durante a caracterização do filme polimérico. Durante a oxidação é gerada carga até aos 0.80V; a carga acumulada nesta transformação do polímero será consumida quase totalmente durante o varrimento catódico. Para além do mais, uma das características essenciais dos elétrodos, e que já foi referida na Figura 4.2 b), está relacionada com a razão de carga e descarga. Quanto mais próxima esta estiver do valor unitário melhor será. Nas condições operativas empregues, obtém-se uma razão de carga igual a 1.10. Através da Figura 4.3 c) consegue-se observar os fluxos de massa que ocorrem durante a caracterização do filme polimérico no meio orgânico. De -0.90V a -0.60V há um pequeno aumento de massa, provavelmente relacionado com a expansão da matriz polimérica, já reportada ^[80] para filmes finos de polímeros condutores (que não este), e que pode conduzir a incorporação de solvente. A partir dos -0.60V e até aos 0.35V, há uma diminuição de massa, que pode, ou não, ser devida a uma maior expulsão de catiões sódio face à eventual entrada de aniões perclorato. Por sua vez dos 0.35V aos 0.80V e vice-versa, há uma compensação de fluxos de massa quer na oxidação, quer na redução. Durante o processo de conversão catódica, a partir

dos 0.35V, há um aumento significativo de massa o que pode evidenciar uma grande incorporação de cátions face à expulsão de aniões. No entanto não se deve descartar a eventual participação do solvente.

A Figura 4.4 apresenta também o 18º ciclo de caracterização redox e a variação de massa que ocorre durante o processo redox de um filme polimérico crescido potenciodinamicamente a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 ciclos de varrimento de potencial.

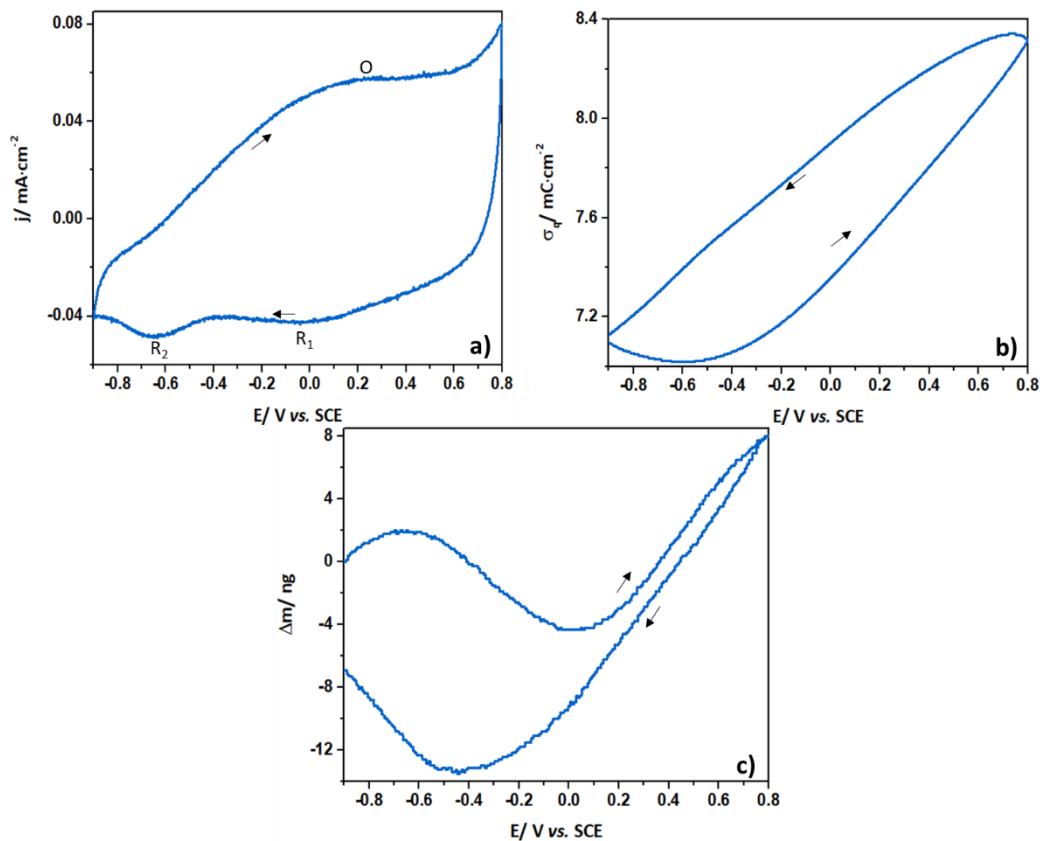


Figura 4.4: Caracterização de um filme de PEDOT:PSS, em (0.1M NaClO₄:CH₃CN), crescido em CVg a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 varrimentos de potencial: a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, obtida por eletromicrogravimetria.

Comparativamente com a Figura 4.3 a), verifica-se que o polímero crescido à mesma velocidade de varrimento, mas com 5 ciclos de potencial apresenta maior densidade de corrente durante o processo de conversão redox (Figura 4.4 a)), o que indica a existência de uma maior acumulação de carga no seio da matriz, uma vez que o filme polimérico é mais espesso. Para além do mais, tal como o polímero anteriormente analisado, este também apresenta picos de oxidação e de redução a valores de potencial próximos dos já observados, visto que as condições de crescimento são semelhantes, indicando assim uma maior eletroatividade dos mesmos. A Figura 4.4 b) ilustra a densidade de carga que ocorre durante a caracterização do filme. Verifica-se que ao apresentar uma maior densidade de corrente que o filme crescido a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 ciclos, também irá possuir uma maior densidade de carga, pois esta resulta da integração da densidade de corrente. A densidade de carga envolvida na conversão deste filme é cerca de 4 vezes maior que a densidade de carga do filme apresentado na Figura 4.3. Neste caso, a densidade de carga acumulada durante a oxidação será praticamente consumida durante a redução. Este facto é explicado pela razão de carga/descarga ter um valor muito próximo da unidade (1.02). Através do EQCM obteve-se os fluxos mássicos que ocorrem durante o processo redox do polímero quando se aplica uma diferença de potencial (Figura 4.4 c)). No entanto, apesar do polímero possuir mais dois ciclos de crescimento que o polímero da Variação da massa com o potencial, obtida por eletromicrogravimetria.

, a conversão estrutural da matriz será diferente. De -0.90V a -0.60V verifica-se um aumento de massa no varrimento anódico que poderá ainda estar relacionado com a corrente redutiva registada no início do ciclo. A partir do -0.60V e até os 0V, tem lugar uma diminuição de massa, também já verificada com o filme mais fino anteriormente analisado. Ao contrário do que se constatou no filme com 3 ciclos de crescimento, neste, observa-se um aumento de massa dos 0V até os 0.80V, possivelmente gerado por uma maior incorporação de solvente devido à maior espessura do filme. Durante o processo redutivo do filme, verifica-se uma diminuição de massa entre os 0.80V e os -0.50V, seguido de um aumento entre os -0.50V e os -0.90V.

Após a caracterização destes dois polímeros, empregou-se a mesma metodologia para avaliar um depósito mais fino crescido com uma velocidade de varrimento de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 5 varrimentos de potencial completos. Na Figura 4.5 está também ilustrado o 18º ciclo de caracterização eletroquímica e a variação de massa que ocorre durante esse ciclo no processo de conversão redox.

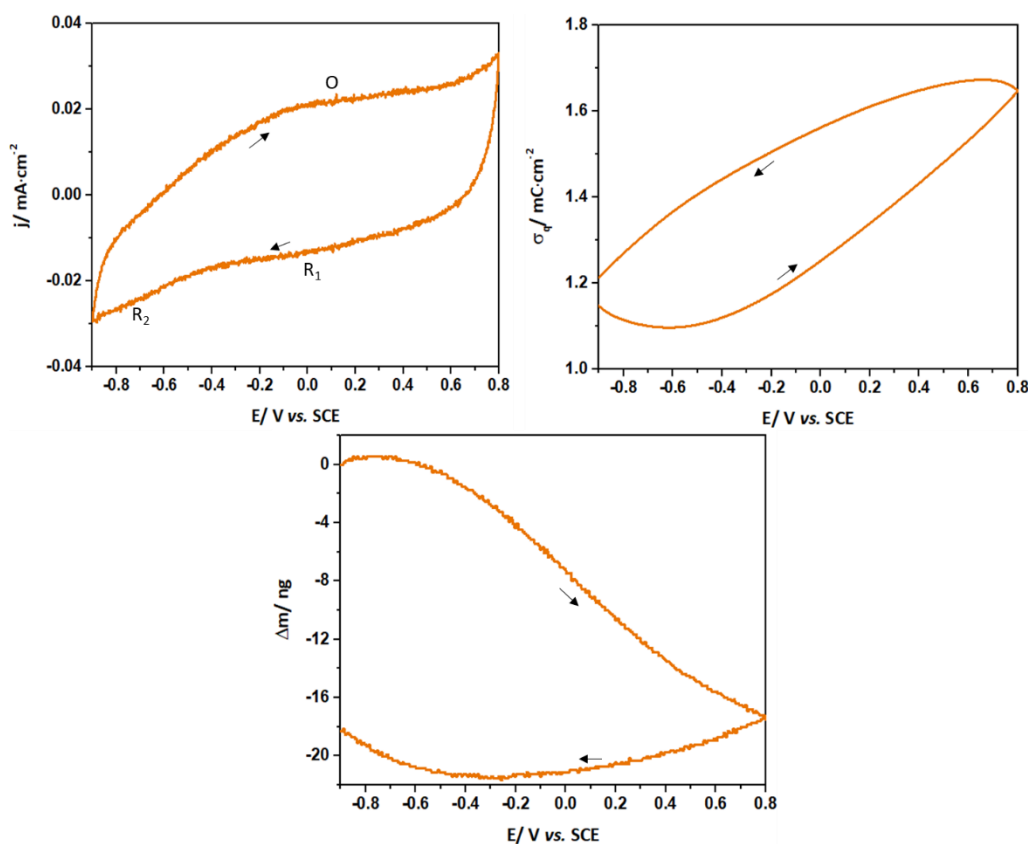


Figura 4.5: Caracterização de um filme de PEDOT:PSS, em (0.1M NaClO₄:CH₃CN), crescido em CVg a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 varrimentos de potencial: a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, obtida por eletromicrogravimetria.

Comparativamente com a caracterização em meio orgânico dos outros polímeros, as densidades de corrente de pico (Figura 4.5 a)) são menores (cerca de metade dos valores de densidade de corrente para um filme potenciostaticamente crescido a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 varrimentos), o que por sua vez tem influência na densidade de carga transferida. Durante a caracterização apresenta um pico de oxidação aproximadamente aos 0.03V e duas bandas de redução aos 0V e aos -0.71V. A menor eletroactividade deste filme traduz-se em baixos valores de carga transferida no processo redox, como mostra a Figura 4.5 b), sendo, no entanto, comparáveis com os registados para o filme sintetizado a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 3 varrimentos. Não obstante, o fator de reversibilidade eletroquímica dado pela razão $\Delta\sigma_q^R/\Delta\sigma_q^O$ é maior que os filmes preparados a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, apresentando um valor aproximadamente igual a 1.15. Na Figura 4.5 c) está representada a variação de massa que ocorre durante a caracterização do filme polimérico.

Observa-se que durante o varrimento anódico de potencial há um aumento de massa dos -0.90V aos -0.70V relacionada com a existência de um processo redutivo ($j < 0$ nessa gama de potenciais independentemente do sentido de varrimento de potencial). Por sua vez, a partir dos -0.70V regista-se uma diminuição de massa, provavelmente relacionada com uma maior expulsão de cátions do que entrada de aniões e de solvente, que tem lugar até ao limite anódico do intervalo de potencial. Esta diminuição de massa prolonga-se no varrimento inverso até ao potencial de -0.20V, não sendo completamente recuperado até ao final do ciclo de caracterização voltamétrica ($\Delta m_{\text{inic-fin}}/\Delta m_{\text{max}} = 82\%$). A Tabela 4.2 sumaria os valores de potencial dos picos de oxidação, redução e os valores de carga transferida, bem como a sua razão, dos filmes formados potenciodinamicamente.

Tabela 4.2: Potenciais de pico (E_p), carga transferida ($\Delta\sigma_q$) e factor de reversibilidade eletroquímica ($\Delta\sigma_q^R/\Delta\sigma_q^O$) da resposta voltamétrica dos filmes PEDOT:PSS crescidos potenciodinamicamente.

Condições	E_O/V vs. SCE	E_{R1}/V vs. SCE	E_{R2}/V vs. SCE	$\Delta\sigma_q^O/$ $mC \cdot cm^{-2}$	$\Delta\sigma_q^R/$ $mC \cdot cm^{-2}$	$\Delta\sigma_q^R/$ $\Delta\sigma_q^O$
$v = 20mV \cdot s^{-1}$ 3 ciclos CV_g	-0.10	0	-0.73	0.58	0.63	1.10
$v = 20mV \cdot s^{-1}$ 5 ciclos CV_g	0.20	0	-0.69	1.19	1.21	1.02
$v = 50mV \cdot s^{-1}$ 5 ciclos CV_g	0.03	0	-0.71	0.43	0.50	1.15

Após a obtenção destes resultados foram selecionados, para continuar a investigação experimental, os filmes crescidos potenciodinamicamente com uma velocidade de varrimento igual a $20mV \cdot s^{-1}$. O filme polimérico crescido potenciodinamicamente a $50mV \cdot s^{-1}$ foi excluído, por não apresentar condições favoráveis de estabilidade em meio orgânico. Com efeito, regista-se uma grande diferença da massa do filme entre o início e o final do voltamograma, o que também influencia a reversibilidade eletroquímica do polímero durante a caracterização. Para além disso, para este material poder ser usado como cátodo numa bateria secundária, a carga produzida durante a oxidação tem de ser totalmente ou quase totalmente consumida na redução, o que não acontece com este polímero.

4.1.3. Crescimento potencioestático

Com o intuito de se avaliar a influência que o modo de crescimento do polímero pode ter no desempenho eletroquímico do eléctrodo modificado, tendo sempre em vista obter o melhor cátodo para a bateria de ião sódio, optou-se por realizar uma síntese potencioestática do filme de PEDOT:PSS.

Para existirem conformidades com os filmes CV_g , estes filmes E_g foram sintetizados a 0.85V vs. SCE, ou seja, ao limite positivo de potencial empregue no CV_g . Foram realizados vários ensaios de forma a se estabelecer o intervalo de tempo no qual o potencial anódico é aplicado. Posto isto, foram selecionados os crescimentos potencioestáticos durante 10 e 20 segundos, por serem as condições que permitiam a síntese de filmes com eletroatividades comparáveis aos filmes obtidos potenciodinamicamente.

Na Figura 4.6 encontram-se os cronoamperogramas registados durante a síntese potencioestática do PEDOT:PSS para os 10 e 20 segundos de formação.

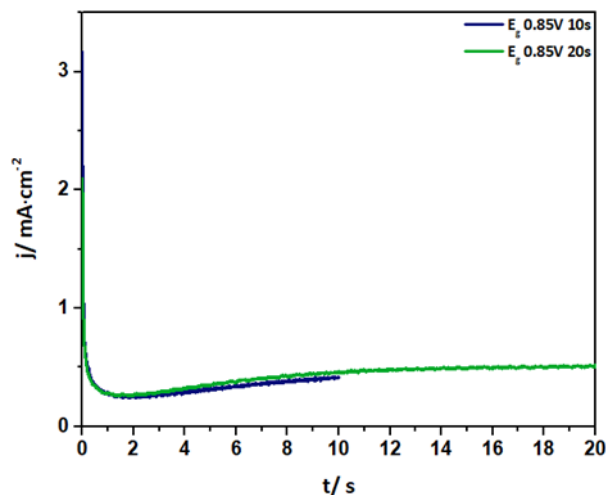


Figura 4.6: Cronoamperograma do crescimento potencioestático de PEDOT:PSS (10mM de EDOT e 0.1M de PSS) para um potencial anódico constante de 0.85V durante 10 e 20 segundos.

Os cronoamperogramas denotam um mínimo de densidade de corrente que ocorre entre os primeiros 2 segundos e que correspondem à formação dos primeiros oligómeros à superfície do eletrodo de trabalho, que precipitam quando atingem um tamanho crítico, conduzindo à deposição de uma nova fase. A seguir ao mínimo verificado, tem lugar o crescimento e aglutinação dos segmentos poliméricos, até se atingir um valor máximo de densidade de corrente (ou “ombro”) que é devido à completa cobertura da superfície do eletrodo. À medida que o polímero vai engrossando, regista-se uma quase constância dos valores de densidade de corrente, o que aponta para uma condutividade mais baixa destes filmes, quando comparada com os formados por síntese potenciodinâmica onde se observou um incremento contínuo de densidade de corrente no limite anódico do varrimento de potencial em ciclos sucessivos. Como se pode observar pela Figura 4.6, o filme crescido a 0.85V durante 20 segundos forma mais material, esperando-se por isso cadeias mais longas que as presentes no filme crescido ao mesmo potencial anódico, mas durante os 10 segundos.

4.1.4. Caracterização eletroquímica e eletromicrogravimétrica dos filmes sintetizados potenciostaticamente

A caracterização dos filmes E_g também foi realizada por voltametria cíclica aplicando os mesmos intervalos de potencial e as mesmas condições apresentadas na caracterização dos filmes CV_g utilizando o mesmo eletrólito. A Figura 4.7 ilustra o 18º ciclo de caracterização voltamétrica e a variação de massa que ocorre num filme E_g formado a 0.85V durante 10 segundos.

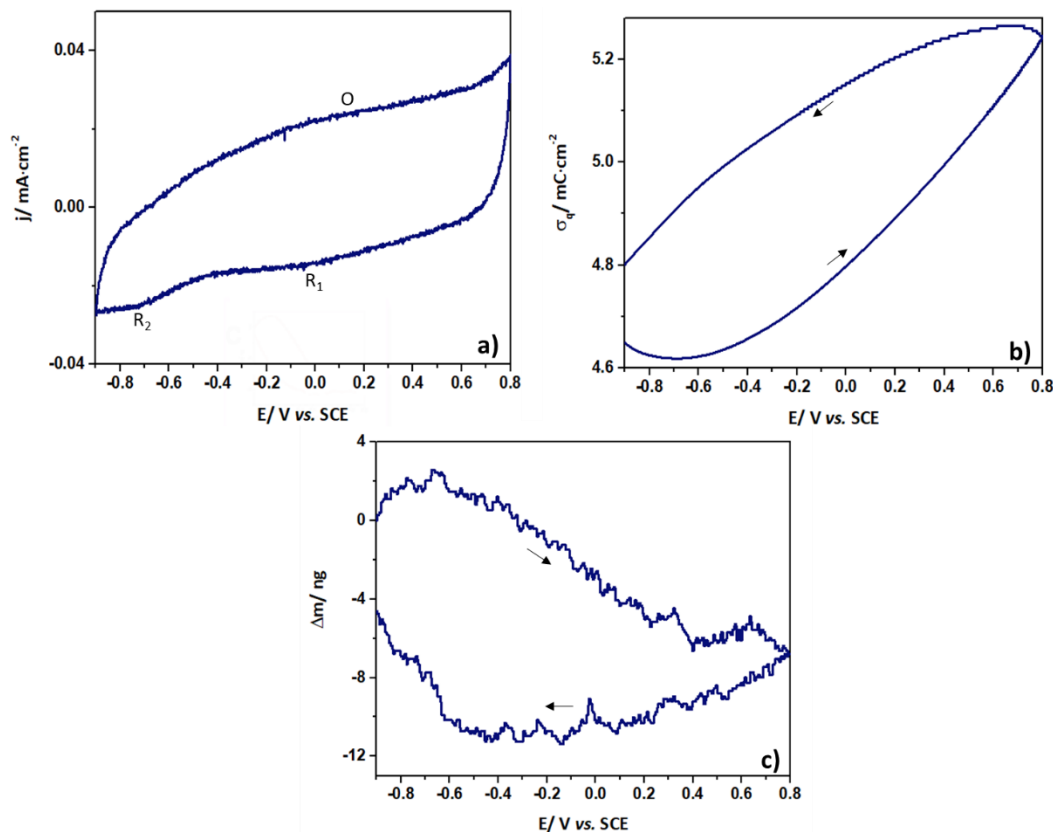


Figura 4.7: Caracterização de um filme de PEDOT:PSS, em (0.1M NaClO₄:CH₃CN), crescido em E_g a 0.85V durante 10 segundos: a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, obtido por eletromicrogravimetria.

Como se pode verificar pela Figura 4.7 a), regista-se uma banda de oxidação aproximadamente aos 0.10V e duas bandas de redução aproximadamente aos 0V e -0.70V, evidenciando uma eletroatividade muito semelhante à do polímero potenciodinamicamente crescido a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 ciclos de potencial. As semelhanças entre a resposta eletroquímica deste eléctrodo modificado e aquele conseguido por CV_g durante 5 ciclos de potencial (Figura 4.5), estende-se também ao comportamento global registado quer na variação de carga eléctrica - Figura 4.7 b) - quer na evolução da massa - Figura 4.7 c) - durante o ensaio voltamétrico. A extensão destes processos é de menor amplitude que a registada no filme CV_g , evidenciando também maus fatores de reversibilidade eletroquímica ($\Delta\sigma_q^R/\Delta\sigma_q^O = 1.35$) e gravimétrica ($\Delta m_{\text{inic-fin}}/\Delta m_{\text{max}} = 34\%$). Estes dados, conjuntamente com a observação visual do eléctrodo modificado, apontam para a formação de um depósito com pouca uniformidade estrutural.

Para o filme crescido potenciostaticamente nas mesmas condições que o polímero anterior, mas durante 20 segundos, também foi realizada a caracterização do seu processo redox. A Figura 4.8 mostra o 18º ciclo de caracterização eletroquímica e gravimétrica registada neste polímero.

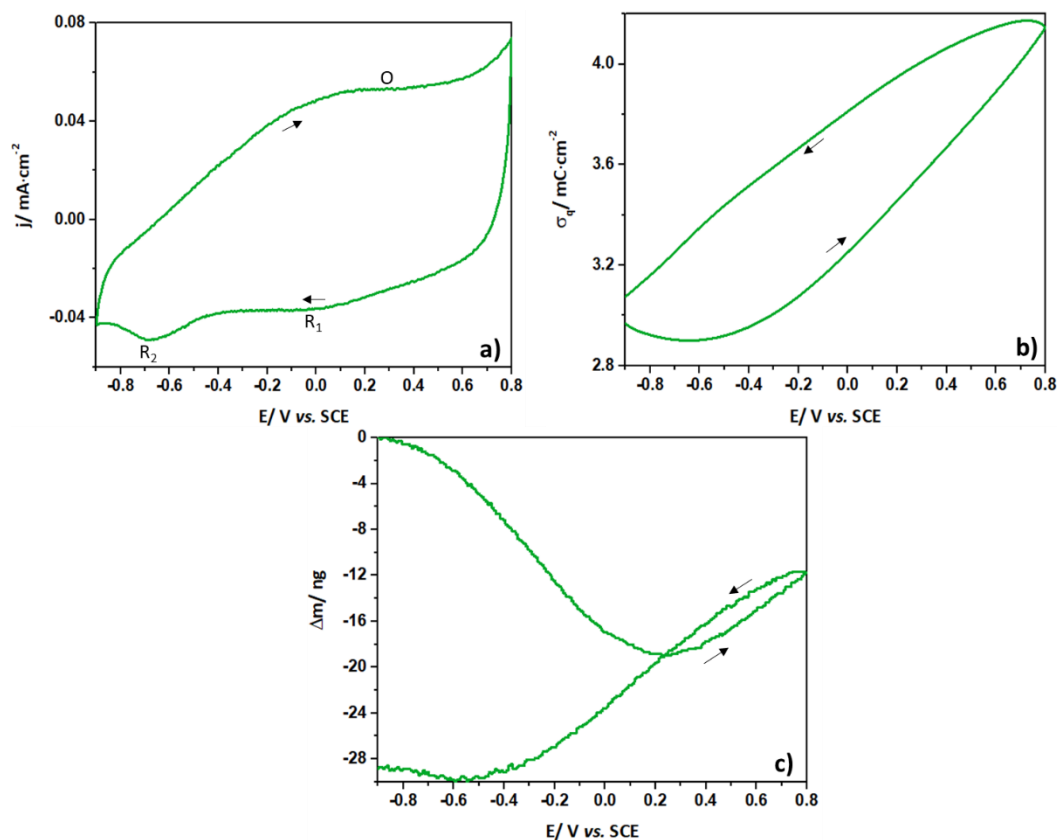


Figura 4.8: Caracterização de um filme de PEDOT:PSS, em (0.1M NaClO₄:CH₃CN), crescido a 0.85V durante 20 segundos: a) Variação da densidade de corrente com o potencial. b) Variação da densidade de carga com o potencial. c) Variação da massa com o potencial, obtida por eletromicrogravimetria.

Na Figura 4.8 a) verifica-se, comparativamente com a Figura 4.7 a), que o incremento da densidade de corrente durante o varrimento anódico e catódico é maior, o que traduz maior acumulação de material à superfície do eletrodo. Para além do mais verificam-se que as densidades de corrente associadas aos processos de conversão redox deste filme são comparáveis às registadas com o filme potenciostaticamente crescido a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 ciclos de varrimento de potencial. Conseguiu-se assim, como se pretendia, gerar um filme E_g com eletroatividade comparável a um CV_g , mas com propriedades estruturais, induzidas pelo modo de crescimento, diferentes. Para além do voltamograma de caracterização, também a variação da carga transferida - Figura 4.8 b) - e da variação de massa durante o ciclo de varrimento de potencial - Figura 4.8 c) - apresentam as mesmas características globais que as exibidas pelo filme CV_g sintetizado com 5 ciclos. De realçar, no entanto, a diferente extensão dos processos de transferência de massa registados neste filme face ao obtido por CV_g com 5 ciclos de potencial, o que é revelador das diferentes características estruturais deste filme apesar das semelhanças dos comportamentos eletroquímicos.

A Tabela 4.3 resume os valores dos potenciais de pico de oxidação e redução, os valores de carga transferida, bem como a sua razão, durante a caracterização voltamétrica dos filmes potenciostaticamente sintetizados.

Tabela 4.3: Potenciais de pico (E_p), carga transferida ($\Delta\sigma_q$) e factor de reversibilidade eletroquímica ($\Delta\sigma_q^R/\Delta\sigma_q^O$) da resposta voltamétrica dos filmes PEDOT:PSS crescidos potenciostaticamente.

Condições	E_O/V vs. SCE	E_{R1}/V vs. SCE	E_{R2}/V vs. SCE	$\Delta\sigma_q^O/$ $mC\cdot cm^{-2}$	$\Delta\sigma_q^R/$ $mC\cdot cm^{-2}$	$\Delta\sigma_q^R/$ $\Delta\sigma_q^O$
$E_a = 0.85V$ 10 segundos E_g	0.10	0	-0.70	0.44	0.59	1.35
$E_a = 0.85V$ 20 segundos E_g	0.20	0	-0.68	1.10	1.20	1.10

Após a obtenção destes resultados foi selecionado, para continuar a investigação experimental, o filme crescido potenciostaticamente com um potencial anódico de 0.85V durante 20 segundos. O filme polimérico crescido potenciostaticamente com um potencial anódico de 0.85V durante 10 segundos foi excluído, por não apresentar condições favoráveis de estabilidade em meio orgânico, o que também influencia a reprodutibilidade do polímero durante a caracterização. Para além disso, de todos os polímeros foi aquele exibiu uma deposição mais heterogénea na superfície do elétrodo de trabalho e também é aquele que apresenta uma maior razão de carga com cerca de 1.35.

4.2. Análise dos fluxos iónicos durante a conversão redox do PEDOT:PSS em meio orgânico

Os resultados anteriormente obtidos por EQCM permitiram verificar, de uma maneira geral, a existência de uma diminuição de massa no polímero na fase anódica, seguida de incremento da mesma na fase catódica do varrimento do potencial, ao contrário do registado em meio de $LiClO_4$ [82]. Neste último caso, o incremento de massa em oxidação era sobretudo devido à incorporação de solvente e, numa extensão de cerca de 37% do fluxo iónico, à incorporação de ião perclorato, que no seu conjunto mascaravam a expulsão de ião lítio que tem muito menor massa. No presente estudo, a diminuição de massa durante a conversão anódica do polímero é um bom indicador da expulsão de catiões sódio (processo que se deseja para a sua utilização como cátodo em baterias) pois os restantes processos de transporte iónico só poderão corresponder a acréscimos de massa por eventual incorporação de aniões perclorato no polímero. Acresce ainda o fluxo de solvente que tem lugar durante a conversão redox do polímero (que envolve normalmente a expansão da matriz em oxidação e sua contração em redução) que, em filmes de PEDOT dopados com outros iões, é também incorporado em oxidação (e expulso em redução) o que conduziria a um acréscimo de massa adicional durante o processo oxidativo do polímero. É, portanto, de admitir que a redução de massa verificada em oxidação possa ainda estar mascarada pelas outras contribuições de sentido contrário, sendo estas participações muito relevantes no resultado final atendendo à menor massa molar do ião sódio ($22.99g\cdot mol^{-1}$), comparativamente com o perclorato ($99.45g\cdot mol^{-1}$) e o acetonitrilo ($41.05g\cdot mol^{-1}$).

Em suma, os processos de transferência de massa decorrentes da conversão redox do polímero poderão ser saída de catiões entrada de aniões e solvente durante a oxidação, ocorrendo os fenómenos contrários durante a redução do polímero. A contribuição relativa de cada um destes processos é determinante para o desempenho deste material como cátodo de baterias de ião sódio.

Para se verificar a natureza dos fluxos mássicos obtidos por eletromicrogravimetria, que contempla as contribuições de catião + anião + solvente, utilizou-se a técnica de PBD, que tem a vantagem de não ser

sensível ao solvente. Caracterizaram-se voltametricamente os elétrodos modificados, no mesmo intervalo de potencial e restantes condições operativas referidas na secção 4.1.2, e o $\text{NaClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ como meio de caracterização. Na Figura 4.9 estão apresentados os resultados obtidos por efeito miragem, durante a conversão redox do PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente (Figura 4.9 a) e Figura 4.9 b)) e potenciostaticamente (Figura 4.9 c)),.

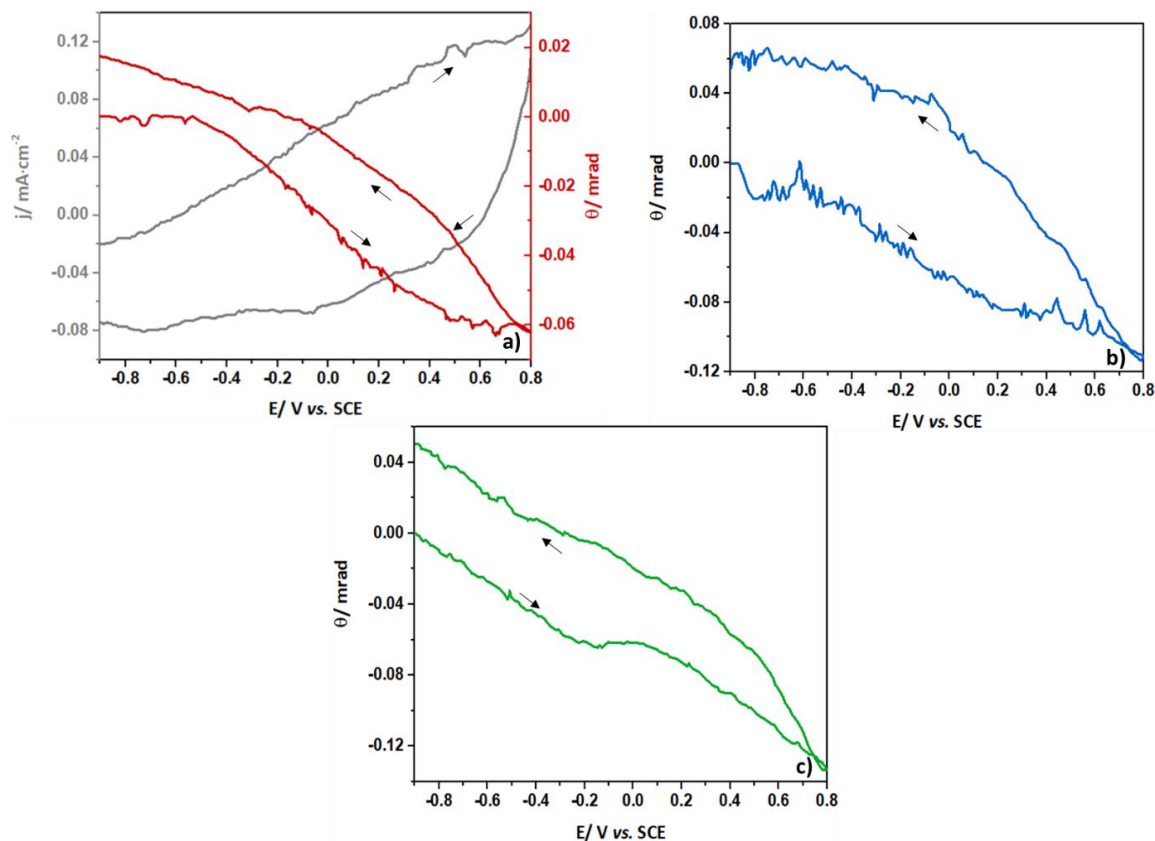


Figura 4.9: a) Voltamograma e defletograma de um filme CV_g ($20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 3 ciclos). b) Defletograma de um filme CV_g ($20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 5 ciclos). c) Defletograma de um filme E_g (0.85V; 20 segundos). (em $0.1\text{M NaClO}_4:\text{CH}_3\text{CN}$)

A Figura 4.9 a) apresenta o voltamograma e o defletograma de um filme de PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente a uma velocidade de varrimento de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 3 ciclos de varrimento de potencial. Ainda que esta célula tenha uma geometria completamente diferente da utilizada para a caracterização eletroquímica e gravimétrica dos elétrodos modificados (secção 4.1.2), também aqui o voltamograma apresenta um pico de oxidação aos -0.10V e dois picos de redução (o primeiro ocorre aos -0.05V enquanto o segundo ocorre aos -0.73V). Pelo defletograma observa-se, inequivocamente, que durante a oxidação há uma deflexão negativa, o que indica o fluxo de massa associado à transferência de iões é dominado pela expulsão de iões. Por sua vez, durante a redução verifica-se a existência de uma deflexão positiva, o que corresponde à incorporação de iões durante este processo. Este tipo de comportamento repete-se nos restantes filmes analisados. Na Figura 4.9 b), está apresentado o defletograma de um filme de PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente a uma velocidade de varrimento de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 ciclos de varrimento de potencial. Verifica-se uma vez mais que, durante a conversão anódica há uma deflexão negativa indiciando a expulsão de espécies iónicas, ocorrendo o processo contrário durante o varrimento catódico de potencial. Por último, para um filme sintetizado potenciostaticamente a 0.85V durante 20 segundos (Figura 4.9 c)), tal como nos filmes potenciodinâmicos, regista-se uma deflexão negativa durante a oxidação e positiva durante a redução do filme.

Posto isto, no processo oxidativo, a expulsão das espécies iônicas é dominante e corresponde evidentemente a cátions sódio que abandonam o polímero com o objetivo de preservação a eletroneutralidade do mesmo. No processo redutivo, inverte-se o fluxo iônico, ou seja, há uma incorporação maioritariamente de cátions sódio no filme polimérico, compensando o excesso de carga negativa dos contra íons imobilizados no seio do filme. Este comportamento eletroquímico corresponde efetivamente a um processo de dopagem pseudocatiônica, uma vez que o verdadeiro íon dopante é o PSS imobilizado na matriz e a eletroneutralidade do filme é mantida maioritariamente à custa de fluxos catiónicos. No entanto, apesar do fluxo iônico ser dominado pelo íon positivo durante a conversão redox do filme polimérico de PEDOT:PSS não se deve negligenciar a participação do anião perclorato visto que pode ser penalizador da performance do cátodo. Assim para determinar a contribuição relativa do cátion e do anião nos fluxos iônicos decorrentes da conversão redox do polímero, aplicou-se a convolução temporal a um dos resultados indicados na Figura 4.9, uma vez que se trata de uma metodologia bastante complicada e demorada. Assim, realizou-se o processo convolutivo para o filme crescido de modo potenciodinâmico a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 3 ciclos de varrimento de potencial.

4.2.1. Convolução temporal

Primeiramente, para se poder aplicar o método de convolução temporal deve-se normalizar a densidade de corrente do voltamograma e transpor o mesmo e o defletograma em função do tempo - Figura 4.10.

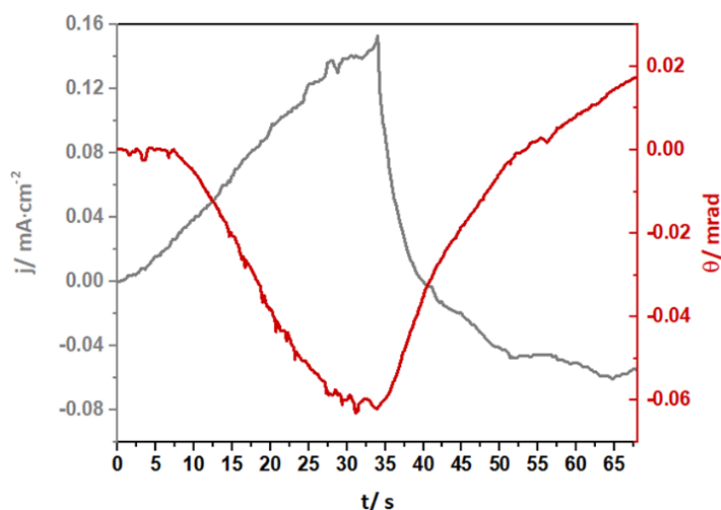


Figura 4.10: Voltamograma e Defletograma em função do tempo, de um filme de PEDOT:PSS crescido potenciodinamicamente a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 3 ciclos de potencial.

A Figura 4.10 apresenta a densidade de corrente e o ângulo de deflexão do feixe luminoso em função do tempo e para a aplicação do software de convolução temporal, a densidade de corrente tem, obrigatoriamente, de ser normalizada de modo a estar congruente com a o ângulo de deflexão. Na Figura verifica-se que há um aumento de densidade de corrente e uma diminuição do ângulo de deflexão durante a oxidação (esta ocorre aproximadamente durante 35 segundos). Após este intervalo de tempo, durante a redução, a densidade de corrente diminui e aumenta o ângulo de deflexão.

Para facilitar o tratamento de convolução temporal através do software referido na secção 3.2.4, tem de se ter em conta as equações que envolvem o ângulo de deflexão do feixe de luz colimado (Equação 3.6) e a função de transferência (Equação 3.8). De notar que a junção entre estas duas equações irá resultar na Equação 3.9, sendo esta a responsável pela determinação quantitativa dos fluxos iônicos que ocorrem durante o processo de conversão redox do filme polimérico. No entanto para se poder fazer os cálculos tem de se conhecer vários parâmetros, entre os quais os coeficientes de difusão das espécies envolvidas. Posto isto, realizou-se duas convoluções temporais da corrente registada considerando 3 funções de

transferência distintas: Na primeira considera-se que o coeficiente de difusão é o mesmo para ambas as espécies iônicas ($D^+ = D^- = D_{\text{sal}}$) uma vez que se assume que a eletroneutralidade é mantida durante todo o processo e assumindo que a difusão de um dos íons no meio eletrolítico é sempre acompanhada pelo outro íon para preservar a eletroneutralidade no seio da solução. Desta forma considera-se a difusão como sendo a do sal como um todo. Uma segunda abordagem considera uma situação mais compatível com a existência de um processo eletródico onde a eletroneutralidade do mesmo é mantida à custa de uma só espécie de íons. Esta perspectiva do processo de eletrodo envolve a rutura do princípio da eletroneutralidade na camada de difusão, que é repostada pela migração das espécies em excesso para o contra eletrodo. Neste último caso o coeficiente de difusão do catião poderá ser diferente do coeficiente de difusão do anião, a que corresponde a utilização simultânea de duas funções de transferência, uma para o fluxo de catiões e outra para o fluxo de aniões.

Assim para aplicação de ambas as metodologias convolutivas foi necessário determinar a razão $\delta n/\delta c$, o índice de refração do meio e os coeficientes de difusão tendo em conta as duas abordagens referidas em cima.

Para a determinação de $\delta n/\delta c$ e do índice de refração, foram preparadas 4 soluções com diferente concentração de perclorato de sódio em acetronitrilo extrasseco e, através de um refratômetro determinou-se os seus índices de refração. A representação gráfica que permite obter n e $\delta n/\delta c$ encontra-se representada na Figura 4.11.

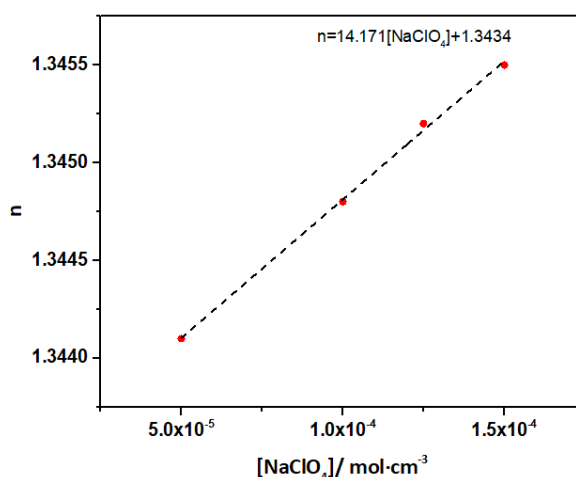


Figura 4.11: Índice de refração em função da concentração de soluções de NaClO₄/CH₃CN.

Pela regressão linear alcançou-se a equação ($y = 14.171x + 1.3434$) onde o declive corresponde ao valor otimizado de $\delta n/\delta c$ e a ordenada na origem representa o índice de refração do meio eletrolítico.

Os valores de coeficiente de difusão iônicos e do sal foram obtidos a partir de medidas de condutividade de uma solução 0.1M NaClO₄/CH₃CN. Para tal começou-se por determinar a constante de célula da célula de condutividade ($K = 0.812\text{cm}^{-1}$) utilizando uma solução padrão de KCl. Esta mesma célula foi utilizada para medir a condutância da solução 0.1M NaClO₄/CH₃CN. A condutividade molar então obtida pela divisão da condutividade (Equação 3.12) pela concentração, está relacionada com as condutividades iônicas pela equação de Nernst-Einstein (Equação 3.13). Para tal, e não havendo valores reportados para estes íons neste meio, assumiu-se que a razão entre os coeficientes individuais reportados em água seria a mesma que a que teriam em acetronitrilo. Desta forma obtiveram-se os valores de $9.376 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $1.260 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ como coeficientes de difusão dos íons sódio e perclorato, respetivamente. Com estes valores foi calculado o coeficiente de difusão do sal (Equação 3.14) que resultou em $D_{\text{sal}} = 1.075 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Utilizando os coeficientes de difusão determinados e a distância do feixe de luz à superfície do eletrodo ($143\mu\text{m}$) estabeleceu-se a função de transferência do sal e as das espécies iônicas, considerando difusão linear semi-infinita das espécies (Figura 4.12).

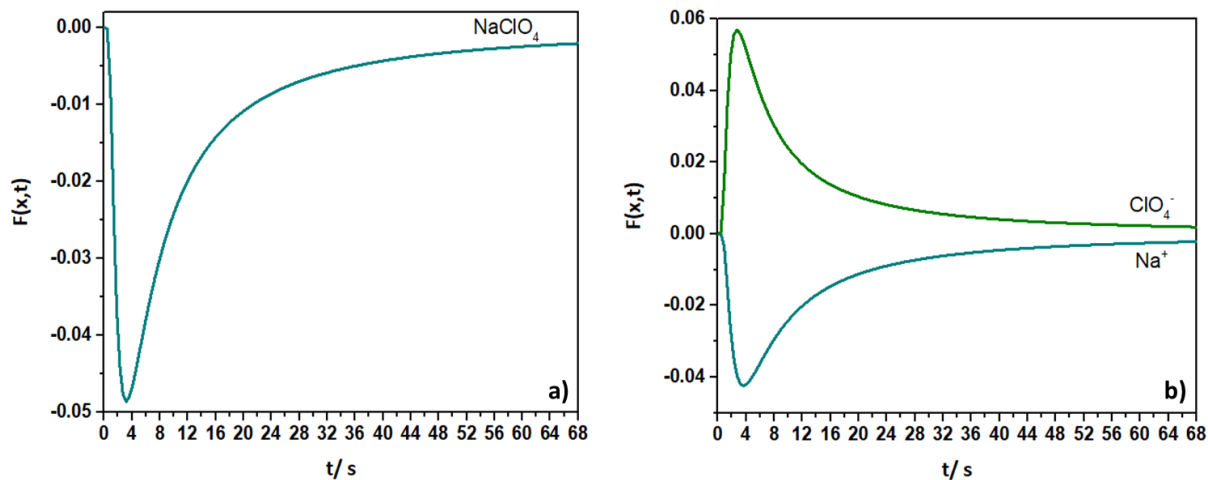


Figura 4.12: Funções de transferência utilizadas na convolução temporal, tendo em conta que a difusão das espécies é linear e semi-infinita

Os valores de x e de D são responsáveis pela forma da função de transferência durante o processo convolutivo das espécies, traduzindo a extensão a cada instante do fluxo dessas espécies e a sua contribuição para o fluxo total. O facto deste ser negativo ou positivo relaciona-se com o sentido dos fluxos iônicos que ocorrem durante a oxidação.

Após a determinação das funções de transferência, calcularam-se os fatores de amplificação com o intuito de se saber quantitativamente os valores da contribuição relativa (k_{Na^+} e $k_{ClO_4^-}$) de cada fluxo. Os fatores calculados (equação 3.9) tendo por base os valores de $\delta n/\delta c = 14,171\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, $n = 1.3434$, $L = 0.50\text{cm}$ e os valores de D determinados anteriormente, são 5.08, 5.82 e 4.33 para o NaClO_4 , Na^+ e ClO_4^- , respetivamente. Estes fatores de amplificação correspondem aos valores a utilizar na convolução se toda a transferência eletrónica no polímero fosse compensada por apenas uma destas espécies. Este parâmetro deve ser ajustado quando exista coexistência de múltiplos fluxos de massa de espécies positivas e negativas.

Apesar de se ter utilizado duas abordagens distintas, a convolução temporal da corrente registada conduz a curvas de deflexão convoluídas praticamente iguais (0.03% de diferença) o que indica que se pode empregar ambas as metodologias para o tratamento de resultados deste processo matemático.

A Figura 4.13 apresenta o defletograma obtido experimentalmente e a corrente convoluída através do processo de convolução temporal.

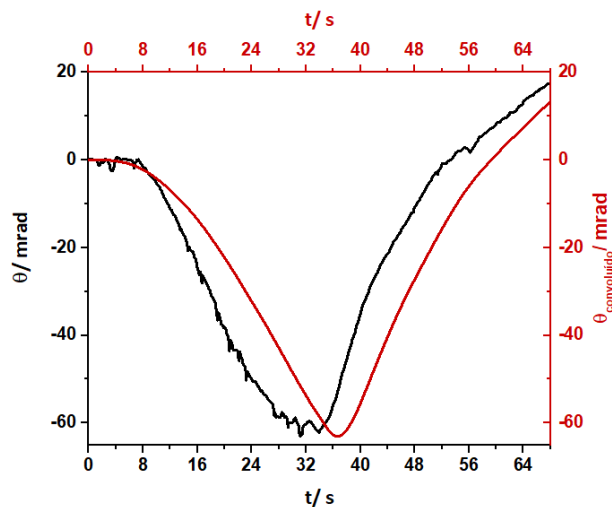


Figura 4.13: Defletograma experimental, a preto, e o defletograma gerado pela convolução temporal da corrente, a vermelho, do filme polimérico crescido a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 ciclos de potencial.

Como se pode observar pela Figura 4.13, e de acordo com o que está reportado ^[67-68], não existe coincidência absoluta entre o defletograma experimental e o calculado. Isto deve-se ao facto de não se ter utilizado o primeiro ciclo obtido no ensaio, uma vez que o filme polimérico ainda não se encontrava estabilizado no meio e por isso o primeiro ciclo não seria adequado. Assim, ao instante zero é registada uma corrente convoluída correspondente à transferência eletrónica que ocorre no instante $0-t$ (em que t depende da função de transferência) e que corresponde, portanto, ao final do ciclo de varrimento de potencial anterior. Esta decalagem de sinal mantém-se naturalmente ao longo de todo o ciclo e corresponde aos cerca de 4 segundos a que se regista o valor máximo absoluto da função de transferência.

O ajuste exemplificado na Figura 4.13, assumindo o fluxo das espécies iónicas considerando o coeficiente de difusão do sal, foi conseguido com um fator de amplificação de 4.80. Este valor foi o que se revelou mais adequado de modo a que o mínimo relativo do defletograma gerado pela convolução temporal da corrente esteja praticamente sobreposto ao mínimo absoluto do ângulo de deflexão obtido no PBD. Este valor corresponde a 94% do valor calculado de 5.08 de fluxo de saída de massa durante a oxidação (e de incorporação em redução) ou seja, corresponde a 94% de participação do ião sódio e de 6% de ião perclorato no fluxo mássico durante a conversão redox do filme polimérico. Se se aplicar a segunda abordagem, considerando os coeficientes de difusão iónicos individuais, o mesmo ajuste é conseguido empregando fatores de amplificação de 5.52 e 0.22 para os iões sódio e perclorato, respetivamente. Estes valores, face aos 5.82 e 4.33 calculados como fatores máximos para estes iões correspondem a uma participação de 95% de ião sódio no processo de conversão redox com uma contribuição marginal do ião perclorato que se cifra em 5%. Assim, e aplicando duas diferentes abordagens a contribuição do sódio durante o processo de carga e descarga do filme polimérico é extraordinariamente elevada o que é uma ótima indicação do elevado potencial de aplicação deste polímero como cátodo nas baterias de ião sódio. Com isto conclui-se que a carga total desenvolvida na dopagem e dedopagem dos filmes de PEDOT:PSS é totalmente quase compensada pela participação do ião sódio na conversão redox do filme. Com efeito, considerando a variação mássica sofrida pelo eletrodo durante o processo redox (cerca de $41\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ - Variação da massa com o potencial, obtida por eletromicrogravimetria.

) e a carga elétrica envolvida nesse processo ($0.63\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$), conclui-se que a proporção relativa de cada espécie para os fluxos totais de massa é de 20 iões Na^+ para 1 ião ClO_4^- e 5.50 moléculas de solvente, sendo que o fluxo de sódio tem lugar no sentido contrário aos restantes.

4.3. Análise da morfologia e da espessura dos filmes potenciodinâmicos e potencioestáticos de PEDOT:PSS

Após a análise dos fluxos de massa durante a conversão redox dos filmes analisados, realizou-se uma análise morfológica das superfícies dos polímeros por AFM (e estimou-se ainda as espessuras dos filmes. A Figura 4.14 apresenta a informação topográfica das superfícies de dois polímeros sintetizados

potenciodynamicamente (Figura 4.14 a) e Figura 4.14 b) e de um polímero sintetizado potenciostaticamente (Figura 4.14 c))

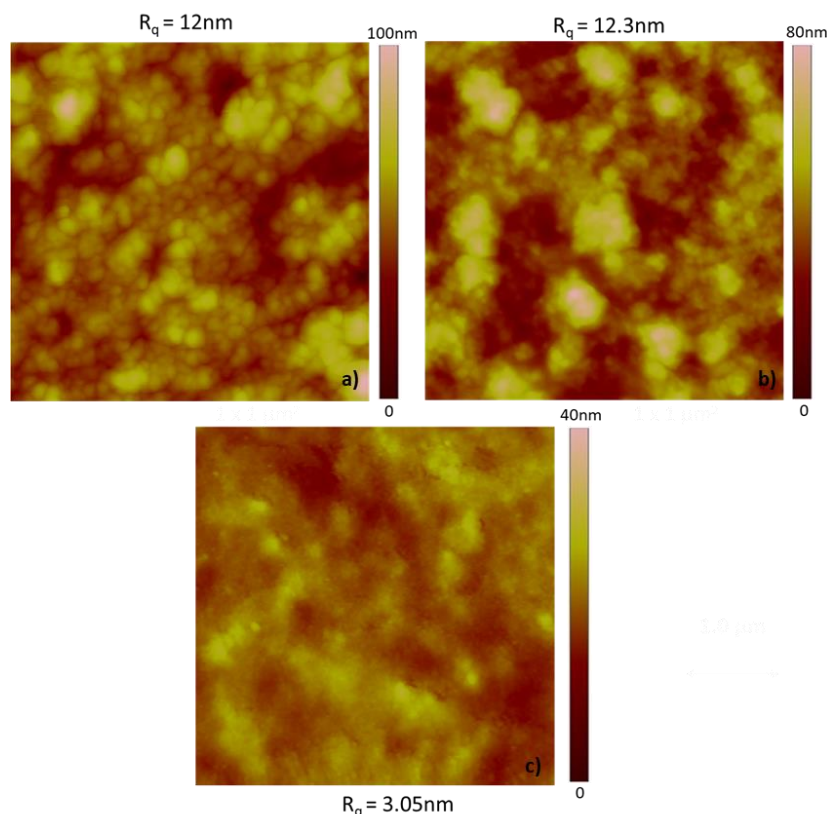


Figura 4.14: Imagens topográficas, obtidas por AFM ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) e respectivos fatores de rugosidade da superfície do eletrodo modificado: a) CVg a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 ciclos. b) CVg a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 ciclos. c) Eg a 0.85V durante 20 segundos.

As superfícies dos eletrodos modificados potenciodynamicamente apresentam uma morfologia não muito uniforme com textura granular e com a presença de riscos, causados pelo polimento inicial do eletrodo de platina. À medida que ocorre o crescimento polimérico, a $20\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, parece haver uma maior dispersão de tamanhos de grão conduzindo a uma topografia menos regular, típica de filmes mais espessos. O filme crescido potenciostaticamente durante 20 segundos exibe uma superfície polimérica não tão rugosa como um filme crescido potenciodynamicamente indicando uma superfície bastante mais suave.

Além da variação do diâmetro do grão do filme de PEDOT:PSS, também a variação na rugosidade dos três filmes sintetizados comprovam a modificação da superfície tendo em conta o tempo de polimerização e a quantidade de varrimentos de potencial utilizados. Assim para o polímero crescido em CVg a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 ciclos obteve-se uma rugosidade igual a 12nm enquanto o polímero crescido em CVg a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 ciclos mostra uma rugosidade ligeiramente maior com 12.30nm . No caso do polímero crescido em E_g a 0.85V com 20 segundos exibe uma rugosidade igual a 3.05nm .

Foram ainda analisadas as espessuras dos filmes através da obtenção de imagens topográficas e perfis verticais de riscos realizados propositadamente, passando uma aresta de uma folha de papel sobre a superfície do eletrodo modificado (Figura 4.15).

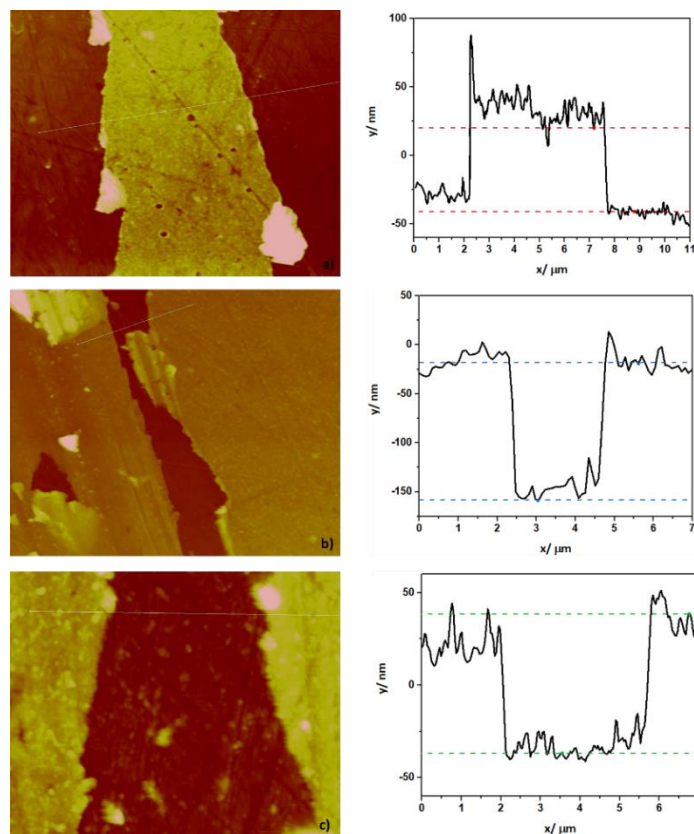


Figura 4.15: Morfologia de riscos propositados em filmes de PEDOT:PSS e os seus respetivos perfis verticais obtidos por AFM, para os seguintes polímeros: a) CV_g a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 ciclos. b) CV_g a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 ciclos. c) E_g a 0.85V durante 20 segundos.

O filme polimérico crescido potenciodinamicamente a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 varrimentos de potencial (Figura 4.15 a)) é o que apresenta a menor espessura (68nm) em comparação com os outros filmes. Por sua vez o que expõe maior espessura é o filme crescido a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 varrimentos de potencial pois tem uma profundidade de aproximadamente 139nm. Em relação ao filme potestostático, apesar da sua morfologia ser bastante diferente, este verifica uma espessura maior que o polímero apresentado na Figura 4.15 a) tendo um valor de espessura de cerca de 77nm.

Posto isto, a Tabela 4.4 resume as características mais importantes e os valores obtidos por AFM que permitiram caracterizar os polímeros sintetizados.

Tabela 4.4: Características morfológicas e espessura dos filmes de PEDOT:PSS

Filmes de PEDOT:PSS	Textura	R_q/ nm	e/nm
20mV·s ⁻¹ 3 ciclos CV _g	Granular	12.0	68
20mV·s ⁻¹ 5 ciclos CV _g	Granular	12.3	139
E _a = 0.85V 20 segundos E _g	Suave	3.05	77

4.4. Análise do processo de conversão redox durante a carga e descarga do PEDOT:PSS

Antes de se ter realizado o processo sucessivo de cargas e descargas, foi necessário estabelecer uma janela de potencial para este procedimento, de forma a se conseguir obter apenas a conversão redox do polímero com a solução eletrolítica, e um instante de tempo de ocorrência de um pulso. Assim, optou-se por dois intervalos de potencial com um total de 0.80V (-0.40V a 0.40V vs. SCE) e outro, mais extremo, com um total de 1.20V (-0.60V a 0.60V vs. SCE) durante 1000 ciclos (em séries de 50 ciclos) com um pulso de 3 segundos. Nesta secção serão apresentados os resultados das sucessivas cargas e descargas para os filmes poliméricos analisados na secção anterior. Para o filme E_g e CV_g com 3 ciclos de varrimento de potencial, visto que possuem menor massa e espessura, é aqui apenas mostrado este processo para um potencial aplicado entre -0.40V e 0.40V vs. SCE. Para o outro filme potenciodinâmico (5 ciclos de potencial) os resultados apresentados são referentes ao processo de aplicação de um potencial mais extremo (-0.60V a 0.60V vs. SCE).

Para uma melhor demonstração deste procedimento, a Figura 4.16 e a Figura 4.17 apresentam a densidade de corrente e a variação da massa durante os primeiros 50 ciclos e após a realização dos 1000 ciclos em função do tempo para o filme polimérico ao qual se realizou a convolução temporal (secção 4.2.1).

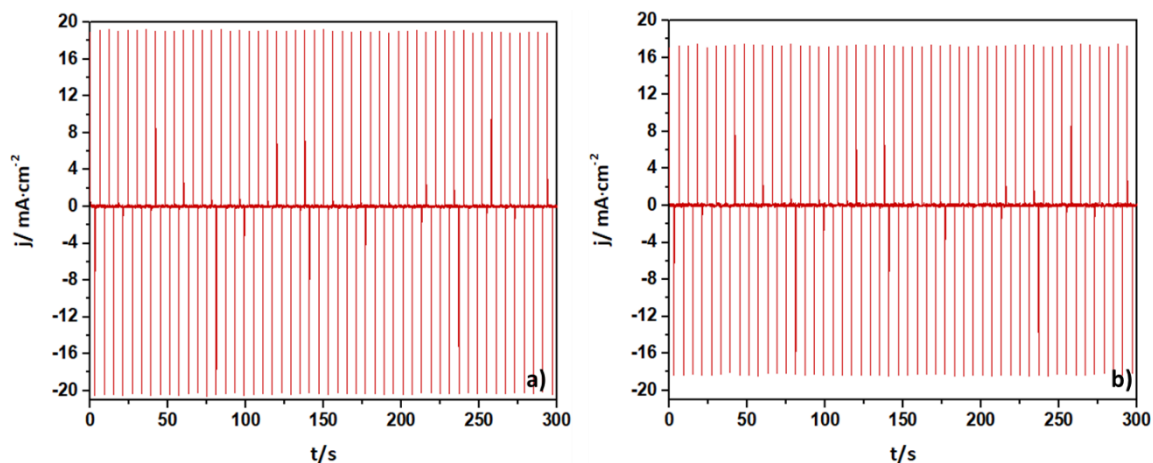


Figura 4.16: Variação da densidade de corrente durante 50 ciclos correspondente à carga e descarga de um polímero sintetizado potenciodinamicamente a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 ciclos de crescimento submetido a um $E_c = -0.40\text{V}$ e um $E_a = 0.40\text{V}$ (em 0.1M de $\text{NaClO}_4:\text{CH}_3\text{CN}$).

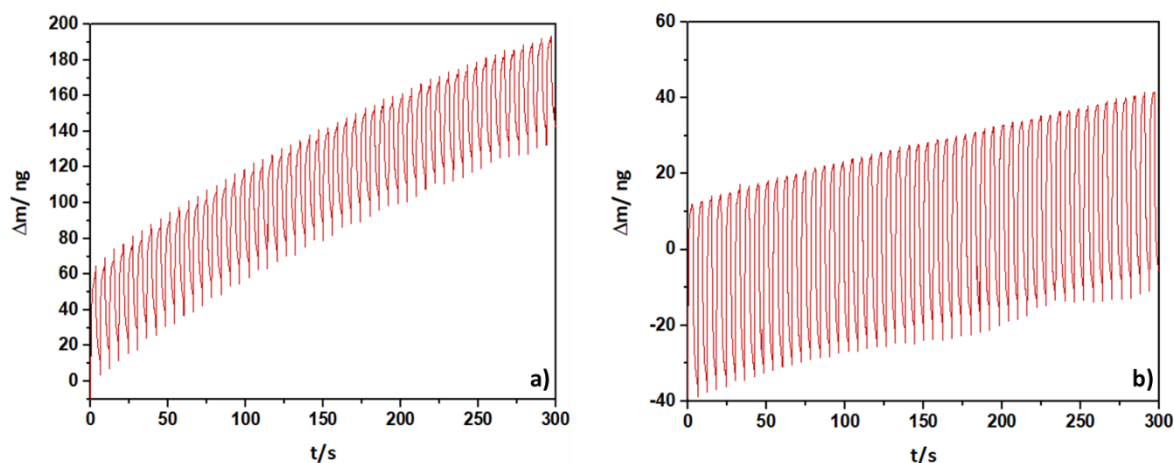


Figura 4.17: Variação da massa durante 50 ciclos correspondente à carga e descarga de um polímero sintetizado potenciodinamicamente a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 ciclos de crescimento submetido a um $E_c = -0.40\text{V}$ e um $E_a = 0.40\text{V}$ (em 0.1M de $\text{NaClO}_4:\text{CH}_3\text{CN}$).

Na Figura 4.16, verifica-se uma boa reprodutibilidade da densidade de corrente após a realização dos 1000 ciclos completos de carga/descarga. Para além disso, observa-se que a corrente diminuiu ligeiramente decaindo 13% do valor inicial de corrente o que ultrapassa as expectativas em relação à sustentação da própria matriz polimérica. Por sua vez a Figura 4.17, apresenta um decréscimo mássico (que será avaliado na seguinte secção) após a realização dos 1000 ciclos o que significa que o polímero pode ir perdendo propriedades resultando num menor fluxo mássico. Denota-se ainda picos no início dos processos de oxidação e redução, correspondentes à eventual saída e entrada do sódio no filme polimérico. É também de se referir a existência de um *drift* que é natural na resposta da microbalança e que poderá ser devido a variações térmicas locais causadas pelo elevado fluxo de carga envolvido nestes ensaios.

Para uma melhor visualização deste fenómeno de cargas e descargas aplicadas ao polímero, fez-se um zoom temporal (entre os 84 e 96 segundos) conseguindo-se assim verificar o que acontece à densidade de corrente, densidade de carga e variação de massa nos três filmes poliméricos selecionados previamente. A Figura 4.18 apresenta os cronoamperogramas registados durante dois pulsos de carga e descarga realizados. Numa primeira instância verifica-se que estes processos são, em ambos os filmes, muito rápidos e que a carga e a descarga são conseguidas muito próximo de 100% o que significa que o polímero carrega e descarrega corrente de forma quase total num curto espaço de tempo.

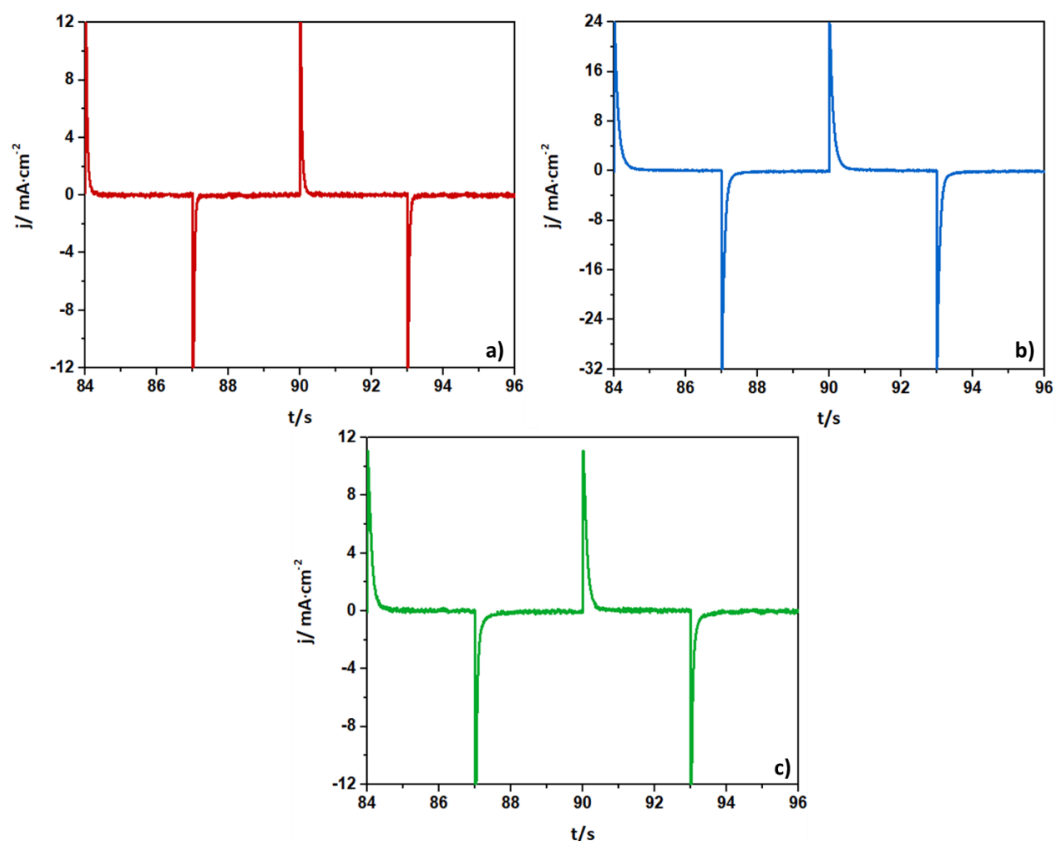


Figura 4.18: Evolução da densidade de corrente ao longo do tempo para dois ciclos completos de carga e descarga num meio que contém 0.1M de $\text{NaClO}_4:\text{CH}_3\text{CN}$, obtido por cronoamperometria de duplo impulso, considerando os seguintes filmes poliméricos: a) CV_g a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 ciclos de crescimento. b) CV_g a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 ciclos de crescimento. c) E_g a 0.85V durante 20 segundos.

Para o polímero apresentado na Figura 4.18 a), o tempo de carga e descarga é conseguido a cerca de 0.20 segundos o que significa que o filme carrega e descarrega muito rapidamente e durante esses 0.20 segundos há transferência de iões entre o próprio filme e a solução eletrolítica. Caso se aplique um potencial maior num filme CV_g de PEDOT:PSS mais espesso (Figura 4.18 b)) o intervalo de carga e descarga é maior devido à presença de mais material polimérico o que significa que as trocas iónicas entre o eletrólito e o polímero demoram mais tempo; no entanto o tempo de carregamento e descarregamento toma um valor igual a 0.50 segundos considerando a aplicação de um potencial total correspondente a 1.20V. No filme potencioestático (Figura 4.18 c)), aplicando os mesmos valores de potencial que na Figura 4.18 a), o polímero demora a carregar e a descarregar cerca de 0.30 segundos. Este valor é maior que o primeiro filme analisado, uma vez que o próprio filme polimérico aparenta ser relativamente mais denso. Estes resultados demonstram que para espessuras entre 68nm e 139nm a cinética de carga e descarga do polímero é bastante atrativa para a aplicação como cátodos em baterias de ião sódio.

Integrando a densidade de corrente, obtém-se a densidade de carga que está apresentada na Figura 4.19. Esta figura representa a evolução da densidade de carga em função do tempo durante dois ciclos realizados com um pulso de 3 segundos. Durante o processo de oxidação verifica-se que há um aumento abrupto da carga durante aproximadamente 1 segundo e, após este momento, há uma estabilização da mesma até o polímero se encontrar totalmente carregado. O mesmo acontece para a descarga durante o processo redutivo, onde há uma diminuição significativa da carga (durante o mesmo instante de tempo), existindo após esse instante uma estabilização da carga até o polímero se encontrar totalmente

descarregado. Em qualquer dos casos é de salientar que os processos de conversão do polímero são bastante rápidos.

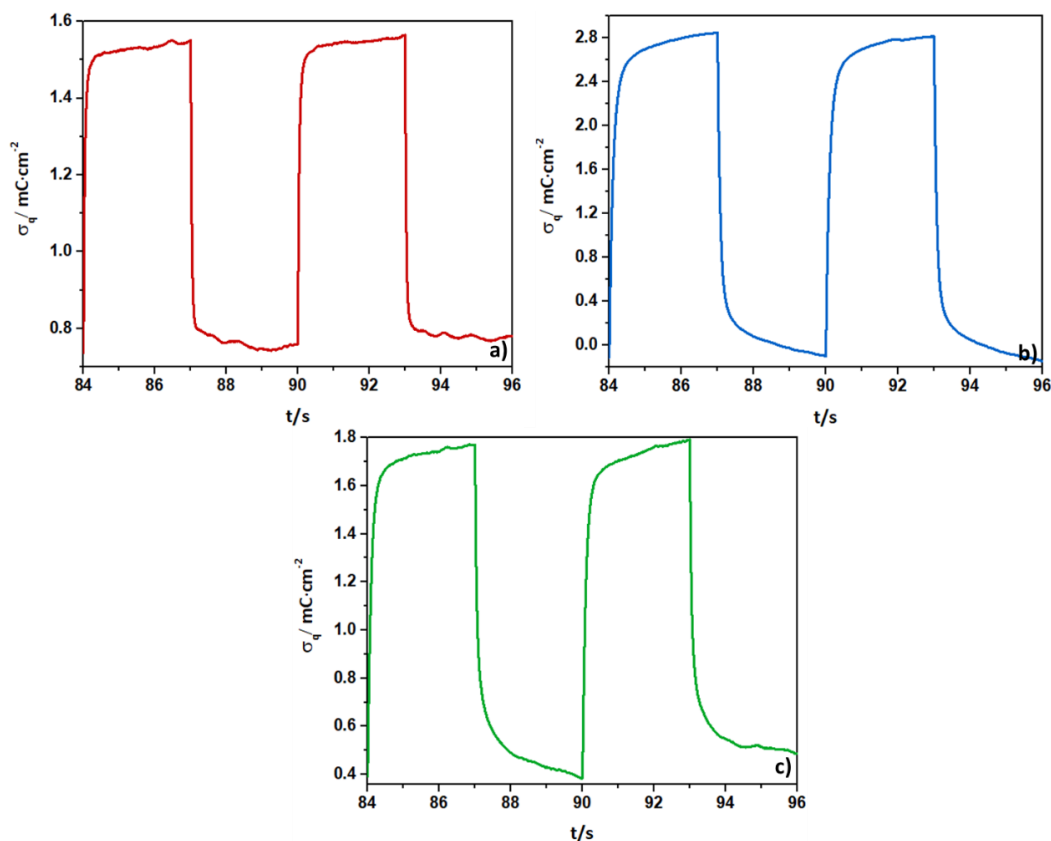


Figura 4.19: Evolução da densidade de carga ao longo do tempo para dois ciclos de carga e descarga num meio que contém 0.1M de $\text{NaClO}_4:\text{CH}_3\text{CN}$, obtido por cronoamperometria de duplo impulso, considerando os seguintes filmes poliméricos: a) CV_g a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 varrimentos de potencial. b) CV_g a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 5 varrimentos de potencial. c) E_g a um potencial anódico de 0.85V durante 20 segundos.

Em primeiro lugar verifica-se que o filme polimérico crescido em CV_g $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 3 varrimentos de potencial (Figura 4.19 a)) e o polímero crescido em E_g 0.85V durante 20 segundos (Figura 4.19 c)) são bastante semelhantes entre si uma vez que apresentam valores muito próximos de densidade de carga durante o processo de conversão redox. Com o valor da densidade de carga transferida durante um processo de relaxação polimérica e sabendo a densidade mássica e a espessura previamente determinada por AFM, consegue-se obter a capacidade específica em $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Os polímeros CV_g ($20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 3 ciclos de crescimento) e E_g (0.85V , 20s), apresentam também valores semelhantes de capacidade específica, uma vez que para o primeiro a capacidade específica é de $63.40\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ enquanto para o segundo é de $63.20\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Relativamente ao filme mais espesso, Figura 4.19 b), os valores de densidade de carga são mais elevados durante a conversão redox, mas como tem uma maior espessura, a capacidade específica do mesmo será menor. Após a realização do cálculo, obteve-se para este filme uma capacidade específica correspondente a $56.10\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. De realçar que estes valores são superiores aos reportados para os materiais de cátodo convencionais (perovskites) ^[83] usados em baterias de lítio: $55.96\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$; $43.60\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Outro parâmetro importante e que já foi demonstrado na Figura 4.17 é a variação de massa durante o processo redox quando se aplica um valor bastante alto de potencial. Para uma melhor visualização dos processos mássicos que ocorrem durante a oxidação e a redução, estão apresentadas na Figura 4.20 dois pulsos presentes nos primeiros 50 ciclos de aplicação de potencial. Em ambas as figuras se verifica que há um aumento global de massa do material em oxidação e uma diminuição global de massa do mesmo

material em redução, quando se aplica um dado potencial elevado. Esta entrada e saída de massa tem lugar ao longo de todo o tempo de pulso, nomeadamente nos filmes CV_g . Assim, grande parte desta variação de massa tem lugar quando o polímero já está (quase) completamente carregado/descarregado o que significa que corresponderá a um processo que não tem origem faradaica, pois ocorre quando já não há corrente a fluir. Assim, o único processo para o qual a transferência eletrónica não é a força motriz, é a permuta de solvente que tem lugar fruto da expansão/contração do polímero, pois não é sensível ao estado de oxidação do polímero.

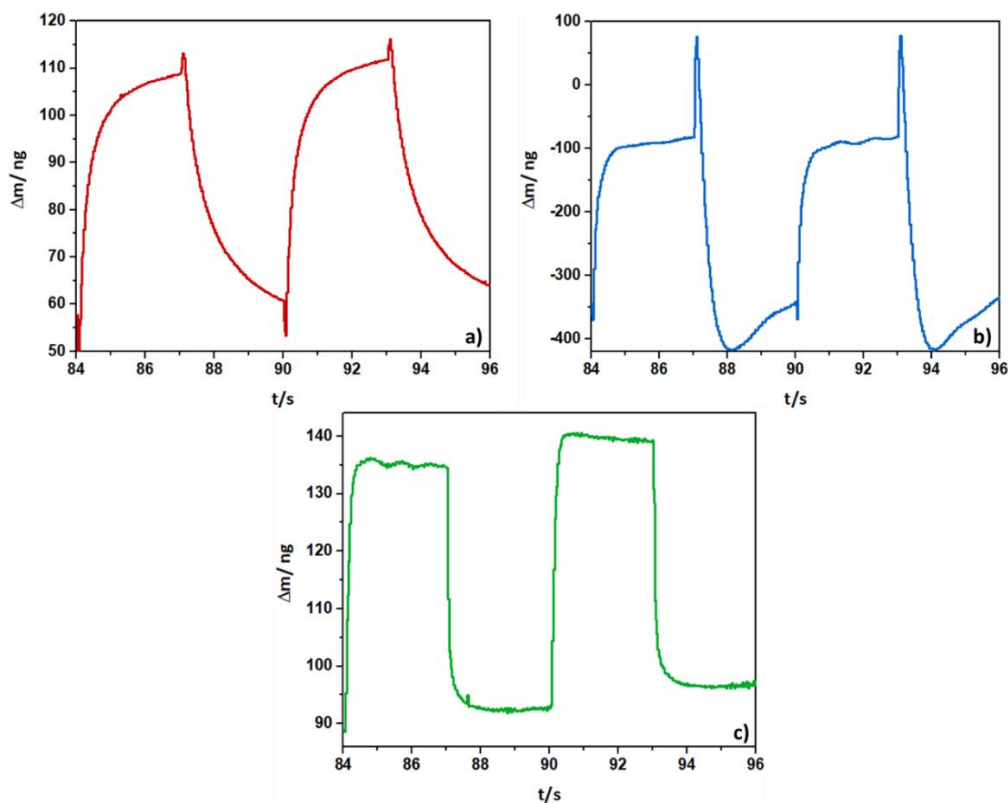


Figura 4.20: Evolução variação de massa ao longo do tempo para dois ciclos de carga e descarga num meio que contém 0.1M de $NaClO_4:CH_3CN$, obtido por cronoamperometria de duplo impulso, considerando os seguintes filmes poliméricos: a) CV_g a $20mV \cdot s^{-1}$ com 3 varrimentos de potencial. b) CV_g a $20mV \cdot s^{-1}$ com 5 varrimentos de potencial. c) E_g a um potencial anódico de 0.85V durante 20 segundos.

É interessante notar, na Figura 4.20 a) e na Figura 4.20 b), a entrada e a saída de massa nos instantes iniciais de cada pulso de potencial. Este fenómeno é apenas identificável nos momentos iniciais quando a intensidade de corrente é muito elevada, acarretando, necessariamente fortes fluxos iónicos para compensação de carga. Uma vez que as variações de potencial são muito abruptas, as características físicas do polímero são repentinamente alteradas (expansão em oxidação e contração em redução, à semelhança do que ocorre noutros polímeros) o que origina imediatamente fluxos de solvente para o polímero (oxidação) ou deste para a solução (redução). De notar que estes fluxos ocorrem durante todo o período em que o polímero adquire uma dada estrutura mecânica, independentemente da ocorrência ou não de transferência de carga. Estes fluxos de massa irão mascarar a contribuição iónica decorrente da conversão redox do polímero que apenas tem lugar nos primeiros instantes de cada pulso. Assim, pode atribuir-se os picos de variação de massa nos instantes iniciais de cada pulso ao ião sódio que é expelido no início do pulso anódico (Δm negativo), sinal que é imediatamente sobreposto pela entrada de solvente que tem lugar durante todo o pulso, e é incorporado no início do processo catódico (Δm positivo), sinal que por sua vez será de imediato mascarado pela saída de solvente da matriz polimérica, que se contrai. O filme E_g e mais compacto (Figura 4.20 c)) oferece maior resistência a deformações

mecânicas, dificultando as trocas iônicas e de solvente, resultando em variações de massa relativamente baixas e que terminam após os primeiros instantes de cada pulso.

4.4.1. Avaliação da perda de massa acumulada dos filmes poliméricos durante 1000 ciclos

Após a análise do que acontece ao se aplicar impulsos de potencial nos filmes de PEDOT:PSS, avaliou-se a perda de massa que estes sofrem durante os 1000 ciclos estudados. Assim, consegue-se acompanhar a degradação do filme polimérico pela percentagem de massa perdida à medida em que se vai realizando mais ciclos.

A Figura 4.21 apresenta a perda de massa registada durante o processo de carga/descarga dos filmes estudados. Foram feitos ensaios para os dois intervalos de potencial limite para todos os polímeros, estando representados a cores os potenciais analisados na secção anterior enquanto os gráficos a preto mostram a perda de massa acumulada dos polímeros submetidos ao potencial que não foi discutido anteriormente para cada um dos filmes.

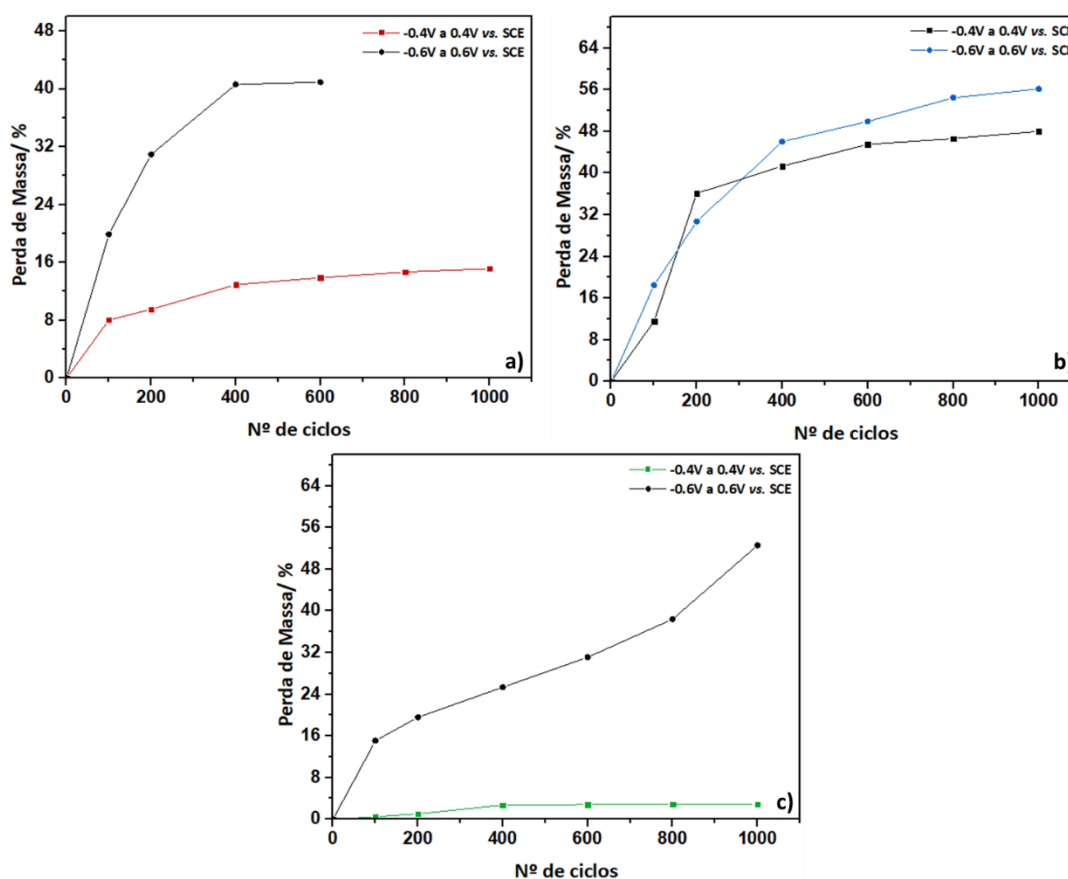


Figura 4.21: Perda de massa registada durante os 1000 ciclos de múltiplas cargas e descargas de 3 segundos para potenciais totais aplicados correspondentes a 0.80V e 1.20V, dos seguintes filmes de PEDOT:PSS: a) CV_g a 20mV·s⁻¹ com 3 ciclos de crescimento. b) CV_g a 20mV·s⁻¹ com 5 ciclos de crescimento. c) E_g a 0.85V durante 20 segundos.

Na Figura 4.21 verifica-se que os filmes submetidos a um intervalo de potencial mais elevado perdem mais massa que os filmes estudados a um intervalo de potencial mais baixo. Na Figura 4.21 a), nota-se ainda que o filme polimérico submetido a uma amplitude de potencial de 0.80V aguenta perfeitamente os 1000 ciclos e perde no seu total aproximadamente 15% da massa inicial. O mesmo filme submetido a um intervalo de 1.20V, perde cerca de 41% de massa aos 600 ciclos. Como se denota, este filme que possui uma espessura muito pequena, ao ser submetido a um potencial muito elevado fica totalmente degradado e por isso não se conseguiu prolongar a análise até aos 1000 ciclos. Por sua vez, ao se realizar

esta análise a um polímero obtido pelo mesmo modo eletroquímico mas mais espesso (Figura 4.21 b)), constata-se que resiste a situações de utilização de uma gama de potencial mais extrema uma vez que quer se aplique os 0.80V que se aplique os 1.20V o filme chega até aos 1000 ciclos. Porém, comparativamente com o filme anterior, este vai perdendo cada vez mais material polimérico, apresentando um valor de aproximadamente 48% para um intervalo de potencial aplicado de 0.80V e um valor de cerca de 56% se a amplitude aplicada for igual a 1.2V.

No caso de um filme E_g , Figura 4.21 c), este consegue aguentar os 1000 ciclos completos do ensaio. No entanto tal como acontece com o filme da Figura 4.21 b), este também perde muito material polimérico (cerca de 53%) quando é submetido a uma gama de potencial de 1.20V. Quando se aplica um potencial mais baixo, neste caso num intervalo de potencial com amplitude de 0.80V, praticamente o polímero não perde massa (3%) o que significa que um filme potenciostático pode ser usado em aplicações que apenas necessitem de tensões muito pequenas.

A Tabela 4.5 demonstra um sumário dos valores de perda de massa após o último ciclo.

Tabela 4.5: Perda de massa dos filmes de PEDOT:PSS quando se aplica o potencial catódico e anódico apresentado.

Filmes de PEDOT:PSS	$E_c = -0.40V$ e $E_a = 0.40V$/ vs. SCE	$E_c = -0.60V$ e $E_a = 0.60V$/ vs. SCE
20mV·s ⁻¹ 3 ciclos CV _g	15% (1000 ciclos)	41% (600 ciclos)
20mV·s ⁻¹ 5 ciclos CV _g	48% (1000 ciclos)	56% (1000 ciclos)
$E_a = 0.85V$ 20 segundos E_g	3% (1000 ciclos)	53% (1000 ciclos)

Estes valores mostram que estes filmes aguentam, de um modo geral, os 1000 ciclos em carga e descarga abrupta, não perdendo mais de 60% de massa após o final do ensaio.

4.5. Propriedades óticas e dielétricas de um filme de PEDOT:PSS

Para completar a análise dos filmes de PEDOT:PSS realizou-se o estudo das propriedades óticas dos filmes de PEDOT:PSS. Porém como o estudo elipsométrico é de demorado tratamento, apenas se realizou para o filme estudado na convolução temporal, ou seja, para o polímero sintetizado potenciodinamicamente a 20mVs^{-1} com 3 ciclos de varrimento de potencial. Após o polimento da superfície do elétrodo, mediram-se os parâmetros elipsométricos Δ e Ψ a 60° e 70° de ângulo de incidência, tendo-se determinado os valores de n e de k do substrato, que se encontram apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Parâmetros elipsométricos do substrato de platina que compõe o elétrodo de trabalho.

Substrato	$\phi_0/^\circ$	$\Delta/^\circ$	$\Psi/^\circ$	$n_{\text{substrato}}$	$k_{\text{substrato}}$
Platina	60	146.15	38.566	1.782	4.193
	70	123.822	35.437	1.817	4.173

Após o crescimento e secagem do filme polimérico, realizou-se medidas elipsométricas *ex-situ*, para os mesmos ângulos de incidência, tendo-se adquirido os valores experimentais de Δ e Ψ do elétrodo modificado, presentes na Tabela 4.7.

Como se conhece a espessura do filme, independentemente determinada por AFM, e as constantes dielétricas do substrato, recorreu-se ao modelo físico, apresentado na secção 3.2.6 que se traduz numa fase sólida homogénea e isotrópica, neste caso o polímero, sobre o elétrodo. Para se determinar o valor do coeficiente de extinção e do índice de refração do filme, utilizou-se um software que contempla este modelo de três camadas, assumindo uma variação máxima de 10% entre os valores calculados e experimentais.

O melhor ajuste foi conseguido para um valor de \hat{n} do filme polimérico igual a $1.522 - 0.081i$. Os valores de Δ e o Ψ que correspondem a estes parâmetros óticos diferem menos que 0.5° dos experimentais, o que é de assinalar pois assume perfeita isotropia do filme (iguais propriedades óticas, independentemente do ângulo de incidência). Estes parâmetros encontram-se resumidos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores do índice de refração e do coeficiente de extinção e comparação entre os parâmetros elipsométricos calculados e obtidos experimentalmente.

$\phi_0/^\circ$	n_{filme}	k_{filme}	$\Delta_{\text{calculado}}/^\circ$	$\Psi_{\text{calculado}}/^\circ$	$\Delta_{\text{experimental}}/^\circ$	$\Psi_{\text{experimental}}/^\circ$
60	1.522	0.081	109.250	43.219	108.803	43.513
70	1.522	0.081	77.551	42.969	77.600	42.966

Os valores determinados para os parâmetros óticos revelam a formação de um filme óticamente mais denso que filmes de PEDOT dopados com NBu_4ClO_4 e LiClO_4 ($n = 1.10$ a 1.20 para ambos os casos; estado oxidado) ^[80]. Esta maior densidade poderá estar relacionada quer com o facto de o polímero estar seco, quer com o facto de se encontrar reduzido. Com efeito, sabe-se que o índice de refração dos polímeros condutores diminui significativamente com o aumento do seu grau de oxidação ^{[80], [84]}. Mais interessante é o baixo valor do coeficiente de extinção ($k = 0.081$) que corresponderá a uma fase polimérica com assinalável condutividade, pois é significativamente inferior aos valores reportados para filmes de PEDOT dopados com NBu_4ClO_4 e LiClO_4 , mesmo no estado oxidado ($k > 0.16$) ^{[80], [85]}. Com efeito, ao contrário de outros polímeros condutores, o PEDOT exhibe valores de k mais elevados no seu estado reduzido.

Capítulo 5 – Conclusões e Desenvolvimentos Futuros

A pouca abundância do lítio na crosta terrestre, levou a que muitas empresas e laboratórios investigassem a substituição deste por outro mineral alcalino, como por exemplo o sódio, nas baterias. No entanto, a estagnação na sua comercialização prende-se com o desenvolvimento de materiais de cátodo com capacidade e potencial semelhante aos existentes nas baterias de ião lítio. Assim, a utilização de um polímero eletronicamente condutor como material catódico apresentado ao longo deste trabalho é um grande contributo quer para a área eletroquímica quer para a área do armazenamento energético.

Esta investigação recaiu no crescimento potenciodinâmico e potencioestático de filmes de Poli(3,4-etilenodioxítiofeno) dopados com poli(4-estirenosulfonato) e a sua caracterização em meio orgânico contendo perclorato de sódio como eletrólito de suporte. A polimerização deste filme envolve três processos principais: a formação de radicais catião, a nucleação e a aglutinação de segmentos poliméricos, responsáveis pelo crescimento de um filme à superfície do eléctrodo. Esta é demonstrada com sucesso através do EQCM. Quando este polímero é oxidado e reduzido, sofre alterações na sua matriz o que permite a incorporação e expulsão de iões provenientes do eletrólito de suporte e de solvente, mantendo-se assim a eletroneutralidade do mesmo. Durante a caracterização três dos cinco filmes eletrosintetizados demonstraram reprodutibilidade a nível eletroquímico, o que traduz uma maior estabilidade dos mesmos ao meio eletrolítico.

No estudo dos fenómenos mássicos que ocorrem durante a conversão redox do filme identificou-se por microgravimetria uma diminuição de massa no processo de oxidação, sendo esta incorporada durante a redução. Esta investigação permitiu concluir, através de efeito miragem, que a variação negativa de massa se deve a uma maior expulsão do catião sódio no processo anódico face à incorporação de aniões perclorato e de solvente, apresentando o sentido oposto (variação positiva de massa) na redução, ou seja, incorporação de ião positivo e expulsão de ião negativo e solvente durante o processo catódico. O tratamento por convolução temporal dos dados de efeito miragem de um dos filmes sintetizados permitiu quantificar a extensão da participação do ião sódio nos processos de carga e descarga do polímero. Tendo-se considerado duas diferentes abordagens ao conceito da difusão do eletrólito na camada de Debye, ambas conduzem a valores da ordem dos 95% de participação do ião sódio nos processos redox de um polímero com cerca de 70nm de espessura. Este valor é bem revelador de uma dopagem pseudocatiónica quase perfeita, o que demonstra um elevado potencial para a utilização deste material como cátodo de uma bateria. A comparação dos resultados obtidos por PBD e EQCM, permitiu ainda determinar a proporção relativa de cada espécie para os fluxos totais de massa, que é de 20 iões de Na^+ para 1 ião ClO_4^- e 5.5 moléculas de solvente.

Através de microscopia de força atómica verificou-se que os filmes de PEDOT:PSS crescidos potenciodinamicamente apresentam uma topografia menos regular ($R_q = 12\text{nm}$ ou 12.3nm) face aos crescidos potencioestaticamente, que apresentam uma superfície bastante mais suave ($R_q = 3.05\text{nm}$).

Além do mais, com esta técnica investigou-se também as espessuras dos filmes chegando à conclusão que o filme $CV_g 20mV \cdot s^{-1}$ com 5 ciclos de crescimento é muito mais espesso comparativamente com os restantes filmes analisados por esta técnica.

Realizando ensaios exaustivos de sucessivas cargas e descargas em condições extremas de potencial e tempo (aplicando uma amplitude de potencial total de 0.80V e de 1.20V), verificou-se, nos filmes crescidos potenciostaticamente, uma variação de massa quando o polímero está quase completamente carregado/descarregado, que corresponde à existência de permuta de solvente devido à expansão/contração do polímero. Uma vez que as variações de potencial são muito abruptas, surgem alterações nas características físicas do polímero o que o torna mais susceptível à incorporação e expulsão de solvente, que por sua vez este mascara a contribuição dos fluxos iónicos durante a conversão redox, apesar de nos instantes iniciais de cada pulso se conseguir verificar a expulsão de ião sódio (momentos iniciais do processo oxidativo) e incorporação no mesmo (momentos iniciais do processo redutivo). No caso do filme crescido potenciostaticamente, ao ser mais compacto oferece uma maior resistência aos fluxos de massa. Tendo em conta a variação de massa ao longo dos ciclos verificou-se que o polímero mais espesso ($CV_g 20mV \cdot s^{-1}$ com 5 ciclos de crescimento) perde mais massa após os 1000 ciclos de carga/descarga, em qualquer das situações de ensaio. Também se denota que o filme $CV_g 20mV \cdot s^{-1}$ com 3 ciclos de crescimento perde pouca massa (15%) após 1000 ciclos de carga/descarga quando sujeito aos impulsos de potencial de menor amplitude, porém, por ser menos espesso, é bastante degradável a amplitudes de potencial mais elevadas. No caso do filme sintetizado potenciostaticamente, por ser mais compacto e envolver menores trocas de massa em cada ciclo, praticamente mantém a massa ao longo da sequência de 1000 cargas e descargas de menor amplitude de potencial, perdendo, no entanto, 53% quando é sujeito a uma amplitude de potencial total de 1.20V

Com a espessura obtida por AFM e através da densidade de carga obtida por este processo, estimou-se a capacidade específica dos filmes e comparando com uma perovskite utilizada numa bateria de ião lítio. Constatou-se que a capacidade específica do sistema desenvolvido neste trabalho é maior que a reportada para os materiais de cátodo convencionais, sendo este um grande resultado em termos energéticos para aplicação deste material catódico numa bateria de ião alcalino.

Para determinar as constantes óticas (n e k) do filme $CV_g 20mV \cdot s^{-1}$ com 3 ciclos de crescimento, utilizou-se a elipsometria *ex-situ* a dois ângulos de incidência (60 e 70°) que permitiu concluir que este constitui uma fase sólida homogénea e isotrópica com um \hat{n} igual a $1.522-0.081i$. Este valor, correspondente ao estado reduzido do material, revela um filme algo compacto e extraordinariamente condutor. Em trabalhos futuros, o estudo dos parâmetros óticos dos filmes poliméricos deveria ser realizada de modo mais detalhado, através de elipsometria *in-situ* com o objetivo de se estudar o efeito de dopagem e dedopagem considerando diferentes estados de oxidação. Ainda mais, seria interessante estudar sistematicamente o comportamento de filmes mais espessos no que concerne aos fluxos de massa e realizar este estudo com outros eletrólitos que contêm sódio de modo a verificar o comportamento do PEDOT:PSS nesses mesmos meios.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Ehrlich, H.A. Geller, “Renewable Energy: A First Course”, Boca Raton, EUA, CRC Press, Ed **2** (2017).
- [2] REN21, “Renewables 2018: Global Status Report”, Renewable Energy Policy for the 21st Century (2018) 325. Disponível em <http://www.ren21.net>. Consultado a 02 de junho de 2018.
- [3] NASA, “Carbon Dioxide Global Levels”, (2018). Disponível em <http://www.climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>. Consultado a 02 de Junho de 2018.
- [4] I. Bostan, A. Gheorghe, V. Dulgheru, I. Sobor, V. Bostan, A. Sochirean, “Resilient Energy Systems. Renewables: Wind, Solar, Hydro”, Old Dominion University, EUA, Springer, Ed **1**, Vol **19** (2013).
- [5] G. Boyle, “Renewable Energy: Power For A Sustainable Future”, Oxford University, Reino Unido, Oxford University Press, Ed **3** (2012).
- [6] F. Wagner, “Renewables in Future Power Systems: Implications of Technological Learning and Unertainty”, University of Duisburg-Essen, Alemanha, Springer, Ed **1** (2014) 304.
- [7] IRENA, “Electricity Storage and Renewables: Costs and Markets To 2030”, Abu Dhabi, International Renewable Energy Agency (2017). Disponível em <http://www.irena.org>. Consultado a 25 de maio de 2018.
- [8] Department of Energy, “Global Energy Storage Database”, Sandia National Laboratories, EUA (2018). Disponível em <https://www.energystorageexchange.org/projects>. Consultado a 01 de junho de 2018.
- [9] J.V. Stewart, “Intermediate Electromagnetic Theory”, Singapura, World Scientific, Ed **1** (2001).
- [10] I. Buchmann, “When was the Battery Invented?”, Canadá, Vancouver, Cadex Electronics (2018). Disponível em <https://www.batteryuniversity.com>. Consultado a 11 de novembro de 2017.
- [11] I. Buchmann, “Early Innovators”, Vancouver, Canadá, Cadex Electronics (2018). Disponível em <https://www.batteryuniversity.com>. Consultado a 11 de novembro de 2017.
- [12] C. Group, “Battery History”, Reino Unido (2017). Disponível em <http://www.batteryfacts.co.uk/>. Consultado a 22 de novembro de 2017.
- [13] Duracell Professional, “History of Duracell”, EUA (2018). Disponível em <http://www.professional.duracell.com>. Consultado a 20 de outubro de 2018.
- [14] H. Chen, T.N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, Progress in Natural Science. **19** (2008) 291-312.
- [15] G. Botte, “Batteries: Basic Principles, Technologies and Modeling”, em Encyclopedia of Electrochemistry: Electrochemical Engineering (D. Macdonald, P. Schmuki), Weinheim, Alemanha, Wiley-VCH. **5** (2007).
- [16] F. Colò, F. Bella, J.R. Nair, C. Gerbaldi, Journal of Power Sources. **365** (2017) 293-302.
- [17] N. Sato, “Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes”, Hokkaido University, Japão, Elsevier Science B.V, Ed **1** (1998).
- [18] O. Haas, E.J. Cairns, Annual Reports Physical Chemistry Section: C. **95** (1995) 163-197.

- [19] D.J. Pickett, B.R. Stanmore, *Journal of Applied Electrochemistry*. **2** (1972) 151-156.
- [20] Paul Scherrer Institut, “Towards sodium ion batteries – understanding sodium dynamics on a microscopic level”, Alemanha (2013). Disponível em <https://www.psi.ch>. Consultado a 23 de novembro de 2017.
- [21] M. Wakihara, O. Yamamoto, “Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance” Tóquio, Japão, Kodansha Ltd e Wiley-VCH, Ed **1** (1998).
- [22] T.R. Crompton, “Battery Reference Book”, Oxford, Reino Unido, Newnes, Ed **3** (2000).
- [23] I. Buchmann, “What is the Function of the Separator?”, Vancouver, Canadá, Cadex Electronics (2018). Disponível em <https://www.batteryuniversity.com>. Consultado a 15 de julho de 2018.
- [24] B. Scrosati, J. Garche, *Journal of Power Sources*. **195** (2010) 2419-2430.
- [25] L.P. Wang, L. Yu, X. Wang, M. Srinivasan, Z.J. Xu, *Journal of Materials Chemistry A*. **3** (2015) 9353-9378.
- [26] P. Vanýsek, “Electrochemical Series”, em *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (D.R. Lide), Boca Raton, EUA, CRC Press, Ed **91** (2005).
- [27] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, *materialstoday*. **18** (2015) 252-264.
- [28] D. Linden, T.B. Reddy, “Handbook of Batteries”, Nova Iorque, EUA, McGraw-Hill, Ed **3** (2002) 1453.
- [29] T. Minami, M. Tatsumisago, M. Wakihara, C. Iwakura, S. Kohjiya, I. Tanaka, “Solid State Ionics for Batteries”, Tóquio, Japão, Springer, (2005)
- [30] I. Buchmann, “How do Lithium Batteries Work?”, Vancouver, Canadá, Cadex Electronics (2018). Disponível em <https://www.batteryuniversity.com>. Consultado a 15 de julho de 2018.
- [31] J.Y. Hwang, S.T. Myung, Y.K. Sun, *Chemical Society Reviews*. **46** (2017) 3529-3614.
- [32] S. Hwang, Y. Lee, E. Jo, K.Y. Chung, W. Choi, S.M. Kim, W. Chang, *ACS Applied Materials & Interfaces*. **9** (2017) 24.
- [33] Q. Zhao, Y. Lu, J. Chen, *Advanced Energy Materials*. **7** (2017) 1601792.
- [34] T. Abate, “Stanford battery based on sodium may offer more cost-effective storage than lithium”, Stanford University, EUA, StanfordNews (2017). Disponível em <https://www.news.stanford.edu>. Consultado a 09 de outubro de 2017.
- [35] K. Bullis, “A Battery to Prop Up Renewable Power Hits the Market”, MIT, EUA, MIT Technology Review (2014). Disponível em <https://www.technologyreview.com>. Consultado a 23 de janeiro de 2018.
- [36] E. Mack, “Researchers create sodium battery in industry standard 18650 format”, EUA, New Atlas (2015). Disponível em <https://www.newatlas.com>. Consultado a 23 de janeiro de 2018.
- [37] C. Julien, A. Mauger, A. Vijh, K. Zaghbi, “Lithium Batteries: Science and Technology”, Paris, França, Springer, Ed **1** (2016).
- [38] H. Kim, H. Kim, Z. Ding, M.H. Lee, K. Lim, G. Yoon, K. Kang, *Advanced Energy Materials*. **6** (2016) 1600343.
- [39] H. Hou, X. Qiu, W. Wei, Y. Zhang, X. Ji, *Advanced Energy Materials*. **7** (2017) 1602898.

- [40] C. Chiang, C. Fincher, Y. Park, A. Heeger, H. Shirakawa, E. Louis, S. Gau, A.G. MacDiarmid, *Physical Review Letters*. **39** (1977) 1098-1101.
- [41] G. Inzelt, “Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry”, Eötvös Loránd University, Hungria, Springer, Ed **2** (2012).
- [42] P. Chandrasekhar, “Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: Including Carbon Nanotubes and Graphene”, Marlboro, EUA, Springer, Ed **2** (2018).
- [43] A.G. MacDiarmid, R.J. Mammone, R. Kaner, D.R. Rosseinsky, *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. **314** (1985).
- [44] G.P. Evans, “The Electrochemistry of Conducting Polymers”, em *Advances in Electrochemical Science and Engineering* (H. Gerischer, C.W. Tobias), Weinheim, Alemanha, VCH. **1** (1990).
- [45] R.J. Waltman, J. Bargon, *Canadian Journal of Chemistry*. **64** (1986) 76-95.
- [46] R. Balint, N.J. Cassidy, S.H. Cartmell, *Acta Biomaterialia*. **10** (2014) 2341-2353.
- [47] J.C. Mesquita, Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa (1993).
- [48] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, “Instrumental Methods in Electrochemistry”, University of Southampton, Reino Unido, Ellis Horwood Limited, Ed **1** (1985).
- [49] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter, “PEDOT: Principals and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer”, Boca Raton, EUA, CRC Press, Ed **1** (2010).
- [50] K.E. Aasmundtveit, E.J. Samuelsen, L.A.A. Pettersson, O. Inganäs, R. Feidenhans'l, *Synthetic Metals*. **101** (1999) 561-564.
- [51] A. Zykwincka, W. Domagala, M. Lapkowski, *Electrochemistry Communications*. **5** (2003) 603-608.
- [52] A.I. Melato, Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa (2009).
- [53] T. Stocker, A. Kohler, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **50** (2012) 976-983.
- [54] A. I. Melato, M.H. Mendonça, L.M. Abrantes, *Journal of Solid State Electrochemistry*. **13** (2009) 417-426.
- [55] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F.H. Isikgor, J. Ouyang, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **26** (2015) 4438-4462.
- [56] A.J. Bard, L.R. Faulkner, “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications”, University of Texas, EUA, John Wiley & Sons Inc, Ed **2** (2001).
- [57] P. Monk, “Fundamentals of Electro-Analytical Chemistry”, Manchester Metropolitan University, Reino Unido, John Wiley & Sons LTD, Ed **1** (2001).
- [58] A.M.O Brett, C.M.A. Brett, “Electrochemistry: Principles, Methods and Applications”, Universidade de Coimbra, Portugal, Oxford University Press, Ed **1** (1993) 444.
- [59] D.A. Buttry, M.D. Ward, *Chemical Reviews*. **92** (1992) 1355-1379.
- [60] K.A. Marx, *Biomacromolecules*. **4** (2002) 1099-1120.
- [61] M.C. Dixon, *Journal of Biomolecular Techniques*. **19** (2008) 151-158.

- [62] R. E. Russi, F.R. McLarnon, J.D. Spear, E.J. Cairns, *Journal of The Electrochemical Society*. **134** (1987) 2783-2787.
- [63] C. Barbero, M.C. Miras, R.Kötz, *Electrochimica Acta*. **37** (1992) 429-437.
- [64] C. Barbero, M.C. Miras, R.Kötz, O. Haas, *Solid State Ionics*. **60** (1993) 167-172.
- [65] G. Láng, C. Barbero, “Laser Techniques for the Study of Electrode Processes”, University of Greifswald, Alemanha, Springer, (2012).
- [66] C. Barbero, *Physical Chemistry Chemical Physics*. **7** (2005) 1885-1899.
- [67] E. Vieil. C. Lopez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **466** (1999) 218-233.
- [68] E. Vieil, K. Meerholz, T. Matencio, J. Heinze, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **368** (1994) 183-191.
- [69] E. Vieil, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **364** (1994) 9-15.
- [70] J.P. Correia em *Eletroquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal, (2016).
- [71] P. Vanýsek, “Ionic Conductivity and Diffusion at Infinite Dilution”, em *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (D.R. Lide), Boca Raton, EUA, CRC Press, Ed **91** (2005).
- [72] B. Voigtländer, “Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy”, Peter Grünberg Institut, Jülich, Alemanha, Springer, Ed **1** (2015).
- [73] N. Gadegaard, *Biotechnic & Histochemistry*. **81** (2006) 87-97.
- [74] A.S. Viana em *Estruturas e Caracterização de Superfícies e Interfaces*, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal (2016).
- [75] S. N. Magonov, M.H. Whangbo, “Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis”, EUA, VCH, (1996).
- [76] L. Almeida, Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa (2017).
- [77] M. Losurdo, K. Hingerl, “Ellipsometry at the Nanoscale”, Alemanha, Springer, Ed **1** (2013).
- [78] H. Fujiwara, “Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications”, Tóquio, Japão, John Wiley & Sons, (2007).
- [79] H.G. Tompkins, E.A. Irene, “Handbook of Ellipsometry”, EUA, William Andrew publishing, (2005).
- [80] L.M. Abrantes, J.P. Correia, A.I. Melato, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **646** (2010) 75-84.
- [81] M.D. Lechner, C.H. Wohlfarth “Viscosity of Pure Organic Liquids and Binary Liquid Mixtures”, Alemanha, Springer, (2009).
- [82] A. Silva, Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa (2015).
- [83] J.A. Dawson, A.J. Naylor, C. Eames, M. Roberts, W. Zhang, H.J. Snaith, P. G. Bruce, M. S. Islam, *ACS Energy Letters*. **2** (2017) 1818-1824.
- [84] J.P. Correia, M. Graczyk, L.M. Abrantes, M.A. Vorotyntsev, *Electrochimica Acta*. **20** (2007) 1195-1205.

[85] J.P. Correia, L.M. Abrantes, *Materials Science Forum.* **455-456** (2004) 657-660.