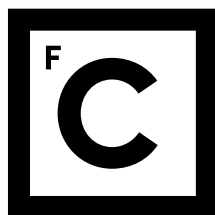


UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Ciências**  
**ULisboa**

**Desenvolvimento de materiais de cátodo inovadores para  
baterias de ião metálico**

Jorge Filipe Araújo de Antunes Zeferino

**Mestrado em Química**  
Especialização em Química

Dissertação Orientada por:  
Doutor Jorge Manuel Palma Correia



## Agradecimentos

Foram dois longos anos, mas cheguei ao fim de mais uma etapa no meu percurso de vida. Contudo, não cheguei aqui sozinho e não posso deixar de agradecer a todos os que me acompanharam e ajudaram até hoje.

Deixo um especial agradecimento ao Professor Jorge Correia por ser o melhor mentor que poderia pedir ao longo do meu percurso académico, por me ter ensinado tudo o que precisei e por me continuar a fazer crescer tanto a nível profissional e académico como pessoal. Após este longo período ainda mantenho o entusiasmo por aprender e investigar desde o primeiro dia que entrei no laboratório de Eletroquímica Interfacial graças ao Professor.

Esta dissertação não seria possível também sem o Daniel Santos, que para além dos seus conhecimentos e conselhos, me ajudou sempre que precisei sem hesitar. Para além disso por ser um dos melhores amigos e companhia que poderia ter tido ao longo deste ano.

Por último agradeço à Professora Ana Viana por me ajudar sempre que necessário com questões de laboratório e equipamento. Deixo um enorme apreço pelo Grupo de Eletroquímica Interfacial por mais uma vez me receber de braços abertos e contribuir para a minha formação académica. Foi um prazer enorme trabalhar aqui durante este ano, e espero que o futuro me permita continuar aqui.

Agradeço à Ana Almeida que apesar de ter seguido um caminho diferente académico, manteve a amizade e que me fez querer ter mais atenção aos detalhes de estética e a dar sempre mais um pouco de atenção aos pormenores.

Agradeço aos meus pais por me apoiarem sempre ao longo deste período atribulado e à Mariana por ter estado sempre ao meu lado mesmo quando as coisas se revelaram ser mais difíceis que o esperado.

Um obrigado a todos.



## Resumo

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de materiais de cátodo inovadores para baterias de íon metálico. A inovação encontra-se na aplicação de polímeros eletronicamente condutores (ECP) como material de cátodo, comparado com materiais convencionais baseados em matrizes cristalinas inorgânicas estes possuem uma maior ciclabilidade e estabilidade de processo eletroquímico. A aplicação de ECPs pode também permitir o uso de íons metálicos alternativos ao lítio, como por exemplo o magnésio. O poli(3,4-etilenodioxifenol) (PEDOT) é um polímero eletronicamente condutor interessante devido a poder ser dopado com diferentes polianiões como o poliestirenosulfonato, poli(2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfonato), entre outros. Isto permite a sua modificação e adaptação enquanto material para aplicações específicas, neste caso, material de cátodo para baterias de íon metálico, uma vez que pode apresentar processos de dopagem pseudocatiônica aquando da sua conversão redox. O polianião em foco neste trabalho é o Sulfato de Dextran (DS), que devido à sua estrutura química poderá ter a capacidade de manter a eletroneutralidade mesmo quando dopado por catiões dipositivos.

Foram sintetizados vários filmes de PEDOT:DS através de diferentes vias: potenciodinâmica, potencioestática e galvanostática em meio aquoso. A caracterização eletroquímica dos mesmos foi levada a cabo em meio orgânico devido à maior estabilidade eletroquímica do solvente orgânico na janela de potencial utilizada para baterias de íon metálico. Os eletrólitos de suporte utilizados ao longo do trabalho experimental foram soluções de perclorato de lítio e perclorato de magnésio em acetonitrilo. O primeiro foi utilizado como referência devido ao estudo extensivo já realizado em filmes de PEDOT, o segundo foi estudado como íon metálico alternativo. Para além da caracterização eletroquímica foram também feitos estudos de transferência de massa através da microbalança eletroquímica de cristal quartzo e de fluxos iónicos através da deflexão de feixe *laser* (efeito de miragem). A última em conjunto com a convolução temporal permite retirar os valores da participação individual de cada íon durante a conversão redox do filme polimérico. Por último foi empregue elipsometria *ex-situ* de modo obter os parâmetros óticos assim como a espessura de filmes de PEDOT:DS.

**Palavras-chave:** PEDOT:DS, dopagem pseudocatiônica, polímeros eletronicamente condutores, baterias de íon metálico, efeito de miragem, convolução temporal.

## Abstract

This work aims to develop innovative cathode materials for metal ion batteries. The innovation lies in the application of electronically conductive polymers (ECP) as cathode material, compared to conventional materials based on crystalline matrices these have a higher cyclability and stability of electrochemical process. The application of ECPs may also allow the use of alternative metal ions to lithium, such as magnesium. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) is an interesting electronically conducting polymer due to the fact that it can be doped with different polyanions such as polystyrenesulfonate, poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate), among others. This allows its modification and adaptation as a material for a specific applications, in this case, cathode material for metal ion batteries since it can present pseudocationic doping processes upon its redox conversion. The polyanion in focus in this work is Dextran Sulfate (DS), which due to its chemical structure may have the ability to maintain electroneutrality even when doped by dipositive cations.

Different PEDOT:DS films were synthesized through different routes: potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic in aqueous media. The electrochemical characterisation of them was carried out in organic media due to the higher electrochemical stability of the organic solvent in the potential window used. The supporting electrolyte solutions used along the experimental work were solutions of lithium perchlorate and magnesium perchlorate in acetonitrile. The former was used as reference due to the extensive study already performed for PEDOT films, the latter was studied as an alternative metal ion. In addition to the electrochemical characterisation, mass transfer studies were also performed using the quartz crystal electrochemical microbalance and those of the laser beam deflection (mirage effect). The latter allows the calculation of the individual participation values for each ion during the redox conversion of the polymeric film, using temporal convolution. Finally, ex-situ ellipsometry was applied in order to obtain the optical parameters as well as the thickness of PEDOT:DS films.

**Keywords:** PEDOT:DS, pseudocationic doping, electronically conducting polymers, metal ion batteries, mirage effect, temporal convolution.

## Abreviaturas

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CE – Contra elétrodo

CV<sub>g</sub> – Síntese potenciodinâmica, do inglês *Cyclovoltammogramic (CV) growth*

DS – Sulfato de Dextran, do inglês Dextran sulfate

ECP – Polímero eletronicamente condutor, do inglês *Electronically conducting polymer*

EDOT – (3,4-Etilenodioxitiofeno)

E<sub>g</sub> – Síntese por via potencioestática, do inglês *Potentiostatic (E) growth*

ENH - Elétrodo normal de hidrogénio

EQCM – Microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, do inglês *Electrochemical quartz crystal microbalance*

ER – Elétrodo de referência

ET – Elétrodo de trabalho

ICP – Polímero intrinsecamente condutor, do inglês *Intrinsically conducting polymer*

I<sub>g</sub> – Síntese por via galvanostática, do inglês *Galvanostatic (I) growth*

PBD – Deflexão de feixe laser, do inglês *Probe beam deflection*

PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

PEDOT:DS – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):Sulfato de Dextran

PEDOT:PSS – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):Poliestirenosulfonato

PSS – Poliestirenosulfonato, do inglês *Polystyrene sulfonate*

PTFE – Politetrafluoroetileno

SCE – Elétrodo saturado de calomelanos, do inglês *Saturated Calomel Electrode*

UE – União Europeia

VC – Voltametria cíclica

VVL – Voltametria de varrimento linear

## Símbolos

$\partial C(x, t)/\partial x$  – Variação de gradiente de concentração no instante  $t$  à distância  $x$ , com a variação da distância  $x$

A – Área,  $\text{cm}^2$

$A_i$  – Fator de amplificação para a espécie  $i$

$c$  – Velocidade da luz no vácuo,  $\text{m/s}$

C – Concentração,  $\text{mol/dm}^3$

- $c_i^\sigma$  – Concentração da espécie  $i$  à superfície
- $c_O^\infty$  – Concentração da espécie O no seio da solução
- $c_\infty$  – Concentração no seio da solução

D – Coeficiente de difusão,  $\text{cm}^2/\text{s}$

- $D_i$  – Coeficiente de difusão da espécie  $i$
- $D_O$  – Coeficiente de difusão da espécie O
- $D_+$  – Coeficiente de difusão do cátion
- $D_-$  – Coeficiente de difusão do ânion

$dn/dC$  – Variação do índice de refração com a concentração do meio,  $\text{cm}^3/\text{mol}$

E - Potencial, V

- $E^\circ$  - Potencial padrão
- $E_{\text{eq}}$  – Potencial de equilíbrio
- $E_{\text{eq}}^\circ$  - Potencial padrão de equilíbrio
- $E_{\text{min}}$  – Potencial mínimo
- $E_{\text{máx}}$  – Potencial máximo
- $E_p$  – Potencial de pico
- $E_p^a$  – Potencial de pico anódico
- $E_p^c$  – Potencial de pico catódico
- $\Delta E_p$  – Intervalo entre potenciais de pico
- $E_{\tau/4}$  – Potencial a um quarto de tempo de transição
- $E_{p/2}$  – Potencial de meia onda
- $E_i$  – Potencial inicial
- $E_f$  – Potencial final

F – Constante de Faraday,  $\text{C/mol}$

$f$  – Frequência, Hz

- $f_0$  – Frequência de ressonância
- $\Delta f$  – Variação de frequência

$F(x, t)$  – Função de transferência,  $\text{s}^{-1}$

$h_i$  – Fator de escala de miragem para a espécie  $i$ ,  $\text{rad}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}/\text{mol}$

$i$  ou  $I$  – Corrente, A

- $i(t)$  – Corrente no instante  $t$
- $I_p^a$  – Corrente de pico anódico
- $I_p^c$  – Corrente de pico catódico
- $I_p$  – Corrente de pico
- $I_f$  – Corrente faradaica
- $I_c$  – Corrente capacitiva

$j$  – Densidade de corrente,  $\text{A}/\text{cm}^2$

$J_i(x, t)$  – Fluxo da espécie  $i$  à distância  $x$  no instante  $t$ ,  $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$

$k$  – Coeficiente de extinção

$k_i$  – Fração do fluxo total atribuído à espécie  $i$

- $k_{\text{sub}}$  – Coeficiente de extinção do substrato

$l$  – Percurso ótico, cm ou espessura do filme, nm

$m$  – Massa, g

- $\Delta m$  – Variação de massa

$M$  – Molaridade,  $\text{mol}/\text{dm}^3$

$n$  – Quantidade (mol) ou índice de refração

- $\hat{n}$  – Índice de refração complexo
- $n_{\text{sub}}$  – Índice de refração do substrato

$N_A$  – Número de Avogadro

$Q$  – Carga, C

- $Q^a$  – Carga anódica
- $Q^c$  – Carga catódica
- $Q_{\text{monocamada}}$  – Carga da monocamada
- $Q_g$  – Carga de síntese

$r$  – Coeficiente de reflexão de Fresnel

- $r^p$  – Coeficiente de reflexão de Fresnel no plano paralelo ao plano de incidência
- $r^s$  – Coeficiente de reflexão de Fresnel no plano perpendicular ao plano de incidência

$R$  – Coeficiente de reflexão total

- $R^p$  – Coeficiente de reflexão total no plano paralelo ao plano de incidência
- $R^s$  – Coeficiente de reflexão total no plano perpendicular ao plano de incidência

$R$  – Constante universal dos gases perfeitos,  $\text{J}/\text{K}\cdot\text{mol}$

$T$  – Temperatura, K

$t$  – Tempo, s

- $t_i$  – tempo inicial
- $t_g$  – tempo de síntese

$w$  – Raio do feixe,  $\mu\text{m}$

- $w_0$  – Raio do feixe *laser* no ponto focal

$Z_i$  – Carga da espécie  $i$

- $Z_+$  – Carga do catião
- $Z_-$  – Carga do anião

$z$  – Metade do valor do percurso ótico  $l$ , cm

$\alpha$  – Coeficiente de absorção

$\beta$  – Mudança de fase do feixe incidente causada pela diferença de material

$\Delta$  – Desvio de fase,  $^\circ$

- $\Delta_{\text{exp}}$  – Desvio de fase experimental
- $\Delta_{\text{sim}}$  – Desvio de fase simulado

$\varepsilon$  – Constante dielétrica

- $\hat{\varepsilon}$  – Constante dielétrica complexa

$\theta$  – Ângulo de deflexão, rad; ângulo de incidência,  $^\circ$  ou ângulo de reflexão,  $^\circ$

- $\theta(x, t)$  – Ângulo de deflexão no instante  $t$  à distância  $x$  do elétrodo, rad

$\Lambda$  – Condutividade, S/cm

- $\Lambda_i$  – Condutividade da espécie  $i$
- $\Lambda_+$  – Condutividade do catião
- $\Lambda_-$  – Condutividade do anião

$\lambda$  – Comprimento de onda, nm

$\mu$  – Módulo de cisalhamento do quartzo (Pa) ou permeabilidade magnética ( $\text{N/A}^2$ )

$v$  – Velocidade de varrimento, V/s ou velocidade do feixe, m/s ou velocidade da luz no meio m/s

$\tau$  – Tempo de transição, s

$\rho$  – densidade,  $\text{g/cm}^3$

$\Psi$  – Ângulo azimutal,  $^\circ$

- $\Psi_{\text{exp}}$  – Ângulo azimutal experimental
- $\Psi_{\text{sim}}$  – Ângulo azimutal simulado

$\Omega$  – Resistência, ohm

# Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Abreviaturas.....	v
Símbolos.....	vi
Índice.....	ix
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tabelas.....	xiii
1. Objetivos.....	1
2. Introdução Teórica.....	5
2.1. Baterias.....	5
2.2. Processos de eletrodo.....	7
2.3. Polímeros eletronicamente condutores.....	7
3. Componente Experimental.....	17
3.1. Técnicas experimentais.....	17
3.1.1. Voltametria cíclica.....	17
3.1.2. Cronoamperometria.....	20
3.1.3. Cronopotenciometria.....	21
3.1.4. Deflexão de feixe <i>laser</i> .....	22
3.1.5. Microbalança eletroquímica de cristal quartzo (EQCM).....	26
3.1.6. Elipsometria.....	27
3.2. Eletrodos e células.....	29
3.3. Procedimento experimental.....	33
3.3.1. Reagentes e soluções preparadas.....	33
3.3.2. Preparação de eletrodos.....	33
4. Apresentação e discussão de resultados.....	37
4.1. Síntese potenciodinâmica do PEDOT:DS.....	37
4.2. Filmes sintetizados por via potenciostática.....	38
4.2.1. Influência do potencial de síntese.....	38
4.2.2. Estudo dos processos de transporte de massa.....	42
4.3. Filmes sintetizados por via galvanostática.....	48
4.3.1. Influência da corrente de síntese.....	48
4.3.2. Estudo dos processos de transporte de massa.....	51
4.4. Estudo dos fluxos iônicos por deflexão de feixe <i>laser</i> .....	55
4.4.1. Influência da espessura de filmes de PEDOT:DS.....	55

4.4.2.	Influência do modo de síntese de PEDOT:DS .....	58
4.4.3.	Convolução Temporal .....	60
4.5.	Avaliação elipsométrica de filmes de PEDOT:DS.....	65
5.	Conclusões e perspectivas futuras.....	69
6.	Referências bibliográficas .....	73
7.	Anexos.....	79

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Esquema básico representativo de uma bateria.....	5
Figura 2.2 – Representação esquemática de um processo redox de um polímero condutor sobre um substrato metálico, os círculos com sinal positivo representam catiões, os círculos com sinal negativo representam aniões, os círculos vazios representam moléculas de solvente, os círculos a amarelo locais de condução para o caso de um ECP, figura adaptada de [19].....	8
Figura 2.3 – Estrutura química de trans-poliacetileno.....	9
Figura 2.4 – Estrutura das quasi-partículas resultante das oxidação de poli-transacetileno, (a) - solitão, (b) e (c) – polarão, (d) e (e) – bipolarão, representação baseada em [20]. .....	9
Figura 2.5 – Esquema representativo das bandas presentes num polímero condutor, (a) - polímero no estado neutro, (b) – polímero com baixo nível de dopagem, (c) – polímero com um nível de dopagem moderado, (d) – polímero altamente dopado, esquema baseado em [21]. .....	10
Figura 2.6 – Estrutura química do monómero 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT).....	11
Figura 2.7 – Mecanismo de polimerização de 3,4-etilenodioxitiofeno [27,28].....	12
Figura 3.1 – Onda de potencial aplicada num ensaio de voltametria cíclica, adaptado de [18].....	17
Figura 3.2 – Exemplo de voltamograma cíclico com os pontos relevantes em destaque, adaptado de [18]. .....	18
Figura 3.3 – Mudança de reversibilidade de uma reação com a velocidade de varrimento, adaptado de [18]. .....	19
Figura 3.4 – Exemplo de um voltamograma cíclico de uma reação em que ocorre a adsorção de espécies no elétrodo [38]. .....	20
Figura 3.5 – Perfil da onda de potencial a ser aplicada num ensaio potenciostático [18]. .....	20
Figura 3.6 – Cronoamperograma de um processo de transferência de carga: (a) controlado pela difusão, (b) controlado pela cinética, (c) com controlo misto; adaptado de [18].....	21
Figura 3.7 – Esquema de um ensaio de cronopotenciometria, adaptado de [18]. .....	22
Figura 3.8 – Esquemas de eventos de fluxo iónicos, à esquerda um exemplo de deflexão negativa devido ao fluxo de espécies na direção da solução, à direita um exemplo de deflexão positiva devido ao fluxo de espécies na direção do elétrodo. Os círculos a amarelo representam espécies eletroativas em solução. ....	23
Figura 3.9 – Representação esquemática da cintura do feixe que percorre o elétrodo de trabalho, adaptado de [39]. .....	23
Figura 3.10 – Esquema simplificado da montagem experimental para realização de um ensaio de deflexão de feixe <i>laser</i> . .....	26
Figura 3.11 – Esquema dos fenómenos óticos resultantes da incidência de um feixe sobre um substrato, adaptado de [48]. .....	28
Figura 3.12 – Reflexão e refração do feixe luminoso num sistema com uma camada de filme homogénea, adaptado de [48]. .....	29
Figura 3.13 – Esquema representativo dos componentes de um elipsómetro de analisador rotativo, adaptado de [49]. .....	29

Figura 3.14 – Representação esquemática de um eletrodo de cabeça; à esquerda – vista da parte exposta do eletrodo; à direita – vista de corte (não se encontra à escala).....	30
Figura 3.15 – Representação esquemática da montagem final do eletrodo de trabalho.....	30
Figura 3.16 – Esquema de um eletrodo de EQCM, adaptado de [44].....	30
Figura 3.17 – Representação esquemática do SCE utilizado como referência.....	31
Figura 3.18 – Circuito de uma célula de três eletrodos, adaptado de [47]. .....	31
Figura 3.19 – Representação esquemática do contra eletrodo de platina utilizado .....	32
Figura 3.20 – Representação esquemática de células eletroquímicas de vidro, à esquerda - vista lateral de uma célula de dois compartimentos; ao meio – vista frontal de uma célula de dois compartimentos; à direita – vista frontal de uma célula de três compartimentos. ....	32
Figura 3.21 – Montagem experimental de EQCM, imagem adaptada de [45].....	32
Figura 4.1 – Voltamograma cíclico correspondente à síntese potenciodinâmica de PEDOT:DS com $v = 20$ mV/s, $E_{\min} = -0.80$ V a $E_{\max} = 1.00$ V; a) 1ª ciclo, b) ciclos 2 a 5. ....	37
Figura 4.2 – Cronoamperogramas registados durante a síntese potencioestática de filmes de PEDOT:DS a) a 0.85 V durante 120 e 240 segundos, b) a 0.90 V durante 60 e 120 segundos. ....	38
Figura 4.3 – Voltamogramas cíclicos a $v = 50$ mV/s de $E_{\min} = -0.90$ V a $E_{\max} = 0.80$ V de PEDOT:DS ( $E_g = 0.85$ V vs. SCE, $t_g = 240$ s) em a) LiClO <sub>4</sub> (1ª sequência); b) Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ; c) LiClO <sub>4</sub> (2ª sequência). ....	39
Figura 4.4 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a $v = 50$ mV/s de -0.90 V a 0.80 V de PEDOT:DS $E_g$ ( $Q_g \approx 40$ mC/cm <sup>2</sup> ) em: a) LiClO <sub>4</sub> 0.10 M (1ª Sequência); b) Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0.10 M c) LiClO <sub>4</sub> 0.10 M (2ª Sequência). ....	40
Figura 4.5 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a $v = 50$ mV/s de -0.90 V a 0.80 V de PEDOT:DS $E_g$ ( $Q_g \approx 77$ mC/cm <sup>2</sup> ) em: a) LiClO <sub>4</sub> 0.10 M (1ª Sequência); b) Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0.10 M c) LiClO <sub>4</sub> 0.10 M (2ª Sequência). ....	41
Figura 4.6 – Cronoamperograma da síntese de PEDOT:DS por via potencioestática a 0.90 V durante 120 segundos acompanhado de EQCM, $Q_g = 58.97$ mC/cm <sup>2</sup> . ....	42
Figura 4.7 – Variação de massa obtida para 31 varrimentos de potencial a $v = 50$ mV/s de -0.90 a 0.80 V para o eletrodo modificado com PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90$ V e $t_g = 30$ s), em LiClO <sub>4</sub> (1ª Sequência). ....	43
Figura 4.8 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90$ V e $t_g = 30$ e 60 s) a $v = 50$ mV/s de -0.90 a 0.80 V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em LiClO <sub>4</sub> (1ª Sequência). ....	44
Figura 4.9 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90$ V e $t_g = 120$ s) a $v = 50$ mV/s de -0.90 a 0.80 V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em LiClO <sub>4</sub> (1ª Sequência). ....	45
Figura 4.10 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90$ V e $t_g = 30$ e 60 s) a $v = 50$ mV/s de -0.90 a 0.80 V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . ....	45
Figura 4.11 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90$ V e $t_g = 120$ s) a $v = 50$ mV/s de -0.90 a 0.80 V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . ....	46
Figura 4.12 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90$ V e $t_g = 30$ e 60 s) a $v = 50$ mV/s de -0.90 a 0.80 V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em LiClO <sub>4</sub> (2ª Sequência). ....	46
Figura 4.13 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90$ V e $t_g = 120$ s) a $v = 50$ mV/s de -0.90 a 0.80 V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em LiClO <sub>4</sub> (2ª Sequência). ....	47
Figura 4.14 - a) Cronopotenciogramas da síntese por via galvanostática de filmes de PEDOT:DS a 0.30 mA/cm <sup>2</sup> durante cerca de 113 e 257 segundos, b) 0.60 mA/cm <sup>2</sup> durante cerca de 65 e 116 segundos. ....	48
Figura 4.15 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a $v = 50$ mV/s de -0.90 V a 0.80 V de PEDOT:DS $I_g$ ( $Q_g \approx 40$ mC/cm <sup>2</sup> ) em: a) LiClO <sub>4</sub> 0.10 M (1ª Sequência); b) Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0.10 M c) LiClO <sub>4</sub> 0.10 M (2ª Sequência). ....	49
Figura 4.16 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a $v = 50$ mV/s de -0.90 V a 0.80 V de PEDOT:DS $I_g$ ( $Q_g \approx 70$ mC/cm <sup>2</sup> ) em: a) LiClO <sub>4</sub> 0.10 M (1ª Sequência); b) Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0.10 M c) LiClO <sub>4</sub> 0.10 M (2ª Sequência). ....	50

Figura 4.17 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS $I_g$ ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$ e $Q_g \approx 40$ e $70 \text{ mC/cm}^2$ ) a $\nu = 50 \text{ mV/s}$ de $-0.90$ a $0.80 \text{ V}$ , b) Medida eletromicrogravimétrica; em $\text{LiClO}_4$ (1ª Sequência).....	51
Figura 4.18 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS $I_g$ ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$ e $Q_g \approx 40$ e $70 \text{ mC/cm}^2$ ) a $\nu = 50 \text{ mV/s}$ de $-0.90$ a $0.80 \text{ V}$ , b) Medida eletromicrogravimétrica; em $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . ...	52
Figura 4.19 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS $I_g$ ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$ e $Q_g \approx 40$ e $70 \text{ mC/cm}^2$ ) a $\nu = 50 \text{ mV/s}$ de $-0.90$ a $0.80 \text{ V}$ , b) Medida eletromicrogravimétrica; em $\text{LiClO}_4$ (2ª Sequência). ....	53
Figura 4.20 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a $\nu = 50 \text{ mV/s}$ de $-0.90$ a $0.80 \text{ V}$ de PEDOT:DS $E_g$ , $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g =$ a) $60 \text{ s}$ e b) $120 \text{ s}$ em $\text{LiClO}_4$ (1ª Sequência).....	55
Figura 4.21 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a $\nu = 50 \text{ mV/s}$ de $-0.90$ a $0.80 \text{ V}$ de PEDOT:DS $E_g$ , $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g =$ a) $60 \text{ s}$ e b) $120 \text{ s}$ em $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . ....	56
Figura 4.22 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a $\nu = 50 \text{ mV/s}$ de $-0.90$ a $0.80 \text{ V}$ de PEDOT:DS $E_g$ , $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g =$ a) $60 \text{ s}$ e b) $120 \text{ s}$ em $\text{LiClO}_4$ (2ª Sequência).....	57
Figura 4.23 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a $\nu = 50 \text{ mV/s}$ de $-0.90$ a $0.80 \text{ V}$ de PEDOT:DS a) $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) e b) $I_g$ ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$ e $t_g = 65.40 \text{ s}$ ) em $\text{LiClO}_4$ (1ª Sequência). ....	58
Figura 4.24 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a $\nu = 50 \text{ mV/s}$ de $-0.90$ a $0.80 \text{ V}$ de PEDOT:DS a) $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) e b) $I_g$ ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$ e $t_g = 65.40 \text{ s}$ ) em $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . ....	58
Figura 4.25 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a $\nu = 50 \text{ mV/s}$ de $-0.90$ a $0.80 \text{ V}$ de PEDOT:DS a) $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) e b) $I_g$ ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$ e $t_g = 65.40 \text{ s}$ ) em $\text{LiClO}_4$ (2ª Sequência). ....	59
Figura 4.26 – Voltamograma em função do tempo a $\nu = 0.050 \text{ V/s}$ de $E_{\min} = -0.90 \text{ V}$ , $E_{\max} = 0.80 \text{ V}$ acompanhado de defletograma de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) em $\text{LiClO}_4$ (1ª Sequência).60	
Figura 4.27 – Variação do índice de refração de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ em acetonitrilo em função da concentração. ....	60
Figura 4.28 – Funções de transferência obtida para a convolução temporal correspondente à caracterização eletroquímica de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) em $\text{LiClO}_4$ (1ª Sequência). ....	61
Figura 4.29 – Defletogramas calculado a partir do voltamograma e real para PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) em $\text{LiClO}_4$ (1ª Sequência) para um varrimento a $\nu = 0.05 \text{ V/s}$ de $E_{\min} = -0.90 \text{ V}$ a $E_{\max} = 0.80 \text{ V}$ em função do tempo. ....	62
Figura 4.30 – Funções de transferência obtida para a convolução temporal correspondente à caracterização eletroquímica de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) em $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . ....	62
Figura 4.31 – Defletogramas simulado e real para PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) em $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ para um varrimento a $\nu = 0.05 \text{ V/s}$ de $E_{\min} = -0.90 \text{ V}$ a $E_{\max} = 0.80 \text{ V}$ em função do tempo. ....	63
Figura 4.32 – Funções de transferência obtida para a convolução temporal correspondente à caracterização eletroquímica de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) em $\text{LiClO}_4$ (2ª Sequência). ....	63
Figura 4.33 – Defletogramas simulado e real para PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) em $\text{LiClO}_4$ (2ª Sequência) para um varrimento a $\nu = 0.05 \text{ V/s}$ de $E_{\min} = -0.90 \text{ V}$ a $E_{\max} = 0.80 \text{ V}$ em função do tempo. ....	64
Figura A.1 – Cronoamperograma da síntese de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 30 \text{ s}$ ) acompanhado de EQCM, $Q_g = 16.02 \text{ mC/cm}^2$ .....	79
Figura A.2 – Cronoamperograma da síntese de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) acompanhado de EQCM, $Q_g = 36.72 \text{ mC/cm}^2$ .....	79
Figura A.3 – Variação de massa obtida para 31 varrimentos a $\nu = 0.05 \text{ V/s}$ de $E_{\min} = -0.90 \text{ V}$ , $E_{\max} = 0.80 \text{ V}$ para elétrodo modificado com PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 30 \text{ s}$ ), em $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . ....	80
Figura A.4 – Variação de massa obtida para 31 varrimentos a $\nu = 0.05 \text{ V/s}$ de $E_{\min} = -0.90 \text{ V}$ , $E_{\max} = 0.80 \text{ V}$ para elétrodo modificado com PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 30 \text{ s}$ ), em $\text{LiClO}_4$ (2ª Sequência). 80	
Figura A.5 – Voltamograma em função do tempo a $\nu = 0.05 \text{ V/s}$ de $E_{\min} = -0.90 \text{ V}$ , $E_{\max} = 0.80 \text{ V}$ acompanhado de defletograma de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) em $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . ....	80
Figura A.6 – Voltamograma em função do tempo a $\nu = 50 \text{ mV/s}$ de $E_{\min} = -0.90 \text{ V}$ , $E_{\max} = 0.80 \text{ V}$ acompanhado de defletograma de PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90 \text{ V}$ e $t_g = 60 \text{ s}$ ) em $\text{LiClO}_4$ (2ª Sequência).81	

## Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Lista de reagentes utilizados no trabalho experimental e características relevantes .....	33
Tabela 4.1 – Densidade de carga de síntese para o PEDOT:DS preparado por via potencioestática a 0.85 e 0.90 V vs. SCE, como representado na Figura 4.2. ....	39
Tabela 4.2 – Valores de densidade de carga e variação de massa no eletrodo para a síntese de PEDOT:DS acompanhada por EQCM.....	43
Tabela 4.3 – Parâmetros de pulso aplicado para PEDOT:DS $I_g$ .....	49
Tabela 4.4 – Fluxo de massa atribuído a iões calculado através da carga de oxidação dos voltamogramas obtidos para o EQCM.....	54
Tabela 4.5 – Valores relevantes para a realização da convolução temporal para os diferentes meios..	61
Tabela 4.6 – Parâmetros óticos para o eletrodo de platina utilizado no ensaio.....	65
Tabela 4.7 – Resultados experimentais obtidos para um eletrodo modificado com PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90$ V e $t_g = 60$ s) após sequência de varrimentos de potencial em $LiClO_4$ e aplicação de -0.90 ou 0.80 V durante 120 segundos. ....	65
Tabela 4.8 – Parâmetros óticos obtidos para um eletrodo modificado com PEDOT:DS $E_g$ ( $E = 0.90$ V e $t_g = 60$ s) após sequência de varrimentos de potencial em $LiClO_4$ e aplicação de -0.90 ou 0.80 V durante 120 segundos. ....	65



# Capítulo 1

## Objetivos



## 1. Objetivos

O trabalho presente tem como objetivo o estudo e desenvolvimento de materiais de cátodo para aplicação em baterias de íão metálico. O foco principal é descobrir íões metálicos como alternativa ao lítio por diversas razões, quer sobre o ponto de vista energético como ambiental. No contexto energético, as baterias como método de armazenamento de energia são fulcrais no desenvolvimento e integração de produção de energia através de fontes renováveis, tendo como exemplos a energia solar, eólica, hídrica, entre outras. A natureza complementar entre a produção e armazenamento de energia está relacionada com as flutuações temporais no consumo energético [1]. A produção de energia por via renovável é dependente das condições correntes, existindo períodos em que a produção excede o consumo ou o contrário. Assim, de forma a equilibrar e assegurar a disponibilidade de energia é necessário proceder ao seu armazenamento. A importância e destaque das energias renováveis no contexto europeu deve-se às metas de redução de emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) resultantes da produção energética tendo como fonte combustíveis fósseis [2]. Para este efeito a União Europeia (UE) regulamentou a produção energética através de uma diretiva em 2009 [3] com o objetivo de 20% da energia produzida ser alcançada através de fontes renováveis até 2020. Uma revisão da mesma diretiva realizada em 2018 [4] tem como meta o aumento da mesma percentagem para 32% até 2030. Assim, a tendência é que este número seja cada vez maior conforme a evolução do tempo e das necessidades energéticas em vigor. Contudo por motivos económicos e materiais a implementação de sistemas de armazenamento energético com base em baterias é um problema complexo estando sempre dependente de fatores socioeconómicos externos. Outra barreira encontra-se na tecnologia de baterias disponível. As baterias de íão lítio são dos tipos de baterias secundária mais prevalente por consequência do foco relativamente recente na produção e implementação de veículos elétricos e de dispositivos eletrónicos portáteis. Porém, há várias consequências negativas associadas às baterias de íão lítio, as quais são, os efeitos negativos sobre o ambiente resultante da exploração de lítio, resultando na contaminação de águas e solo devido à extração de outros elementos que não o lítio [5], a baixa disponibilidade de lítio na crosta terrestre, com apenas 0.002% de abundância [6]. Outro ponto negativo é o processo de reciclagem do lítio de baterias gastas que é levado a cabo através de extração por solventes prejudiciais para o ambiente [7] e o baixo rendimento de reciclagem [8,9]. Assim, como alternativa estão a ser estudados íões alternativos como o sódio [10] e o magnésio [11] devido à sua maior abundância e à sua estabilidade química.

Nesta dissertação o alvo em estudo é o íão magnésio que apresenta múltiplas características que o tornam atrativo para aplicação em baterias, entre as quais este ser amigo do ambiente e possuir uma capacidade energética volumétrica relativamente elevada de 3833 mAh/cm<sup>3</sup>, face ao lítio com 2061 mAh/cm<sup>3</sup> [12]. Os estudos já realizados para materiais de cátodo têm como base matrizes orgânicas cristalinas [12–14]; este trabalho explora a viabilidade da utilização de um polímero eletronicamente condutor para esse efeito.



# Capítulo 2

## Introdução Teórica



## 2. Introdução Teórica

### 2.1. Baterias

Uma bateria é um dispositivo que converte energia química em energia elétrica através de reações químicas. Uma bateria é composta por quatro elementos básicos, um eletrodo negativo (ânodo, em descarga), um eletrodo positivo (cátodo, em descarga) eletrodo positivo, o eletrólito e um separador poroso. O último é o meio que separa os eletrodos e permite a passagem de íões. Os eletrões são transferidos através de um circuito externo. A Figura 2.1 representa um esquema básico de uma bateria. Uma oxidação ocorre no ânodo enquanto se dá uma redução no cátodo [15].

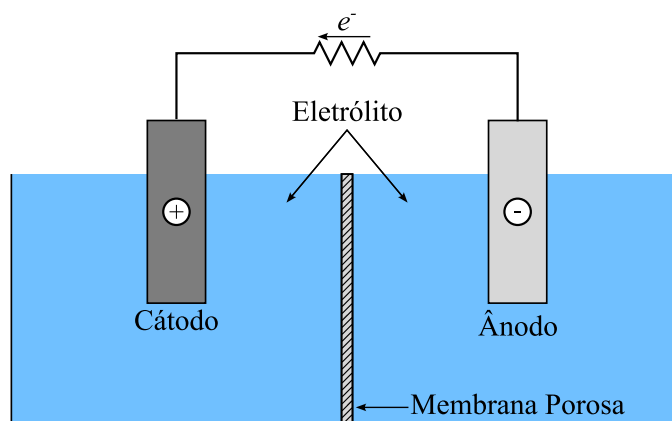


Figura 2.1 – Esquema básico representativo de uma bateria.

As baterias podem ser classificadas como primárias ou secundárias. As baterias primárias após a sua descarga não podem ser reutilizadas tendo de ser descartadas. As baterias secundárias podem ser recarregadas [16] sendo o foco principal desta dissertação.

O desenvolvimento das primeiras baterias remonta ao final do século XVIII, tendo sido desenvolvidas inicialmente pelos italianos Luigi Galvani e Alessandro Volta. O último inventou a denominada pilha voltaica em 1800. Esta consistia em dois discos separados de zinco e cobre, ligados ionicamente por uma tira de tecido embebido em salmoura. Dado o potencial resultante de cada célula ser baixo, colocaram-se várias células em série formando a “pilha”. Uma versão melhorada foi desenvolvida pelo inglês John Daniell em 1836, ficando conhecida como a pilha de Daniell. Este solucionou o problema da formação de hidrogénio e da polarização do eletrodo de cobre recorrendo a uma solução de sulfato de zinco. Outra tentativa de prevenção da polarização em 1865 por Georges Leclanché consistiu na utilização de um cátodo para absorver o hidrogénio produzido na célula de Volta. Esta invenção levou à produção de células de “zinco-carbono” que possuem um ânodo de zinco e um cátodo de óxido de manganês ( $MnO_2$ ). Esta bateria é uma das baterias primárias menos dispendiosas e produzem uma diferença de potencial de equilíbrio 1.5 V [15]. Na mesma época em 1859, o francês Gaston Planté inventou a bateria ácida de chumbo. Esta foi a primeira bateria secundária capaz de ser descarregada e recarregada várias vezes. Numa tentativa de diminuir a proporção do peso de carros elétricos associada às baterias de chumbo, Thomas Edison, em 1900, inventou a célula de níquel-ferro (Ni-Fe). Face às baterias de chumbo, estas eram mais robustas face à sobrecarga, possuíam uma boa capacidade de ciclagem, com uma duração normal superior a 2000 ciclos e não se danificam após longos períodos de descargas, para além do mencionado, estas geravam até duas vezes mais energia específica. Em 1899, foram também introduzidas as baterias de níquel-cádmio (NiCd) que devido à sua baixa resistência

interna, produziam correntes elétricas elevadas. O substituto destas baterias aparece em 1986 sob a forma da bateria níquel-hidreto (Ni-MH) metálico, desenvolvidas pela empresa *Akron*. Estas possuem uma densidade de energia maior e também 2 a 3 vezes mais capacidade energética em comparação com as anteriores. O principal defeito deste tipo de bateria é a elevada velocidade de autodescarga, o que levou à sua substituição em algumas aplicações por outras baterias novas como a bateria de íão lítio [15].

O uso de lítio metálico em baterias, deve-se principalmente ao facto de este possuir uma capacidade energética elevada (3860 mAh/g) e um potencial eletroquímico baixo (-3.04 V vs. ENH) dos vários candidatos possíveis para um íão metálico [17]. A primeira bateria de lítio a ser comercializada em 1973 foi uma bateria primária de lítio que tinha como cátodo um eléctrodo baseado em fluoreto de carbono e lítio metálico como o ânodo. Previamente, as baterias de lítio eram usadas em áreas especializadas como por exemplo a área de medicina e militar. O desenvolvimento da utilização de lítio para baterias primárias levou ao aumento do foco na investigação em baterias recarregáveis do mesmo íão. Numa fase inicial entre os anos 70 e 80 muitos dos esforços foram investidos no desenvolvimento de materiais de cátodo e novos eletrólitos para este tipo de baterias. Foram descobertos vários materiais de cátodo nos anos 80 tais como sulfuretos, selenietos, sulfo-espinelas, óxidos de metais de transição, compostos orgânicos, entre outros. Entre os demais, os materiais mais promissores foram os cátodos de estado sólido, com a capacidade de intercalar lítio [16].

Um dos problemas mais graves destas baterias é a má ciclabilidade do ânodo de lítio metálico, devido à formação de uma camada passivante no eléctrodo. Outro motivo é a perda do lítio metálico depositado no ânodo. No funcionamento dum bateria deste tipo é necessário o lítio permanecer dissolvido no eletrólito de suporte, contudo este pode depositar-se no substrato sob a forma de dendrites. A dissolução não ocorre no topo da dendrite levando a uma desconexão elétrica entre a mesma e o eléctrodo. Este tipo de lítio é denominado como “morto” por ser electroquimicamente inativo. Um problema associado ao lítio “morto” que acumula com a ciclagem da bateria, é resultar na instabilidade térmica da bateria. O aumento de temperatura da bateria leva a que ocorra a reação entre o lítio “morto” e o eletrólito, a qual por sua vez gera também calor. Em situações extremas ocorre o *termal runaway*, ou seja, a bateria entra num ciclo de *feedback* positivo em que a reação gera calor e o mesmo calor gerado promove a mesma reação, podendo causar acidentes graves [16].

Em 1988 foi comercializada a bateria de Li/MoS<sub>2</sub>, contudo, devido a um acidente envolvendo um telefone com uma bateria deste tipo levou ao foco da resolução relativa aos problemas de segurança associados a estas baterias. Em 1990, a empresa *Sony Energytec* desenvolveu e comercializou uma nova bateria de íão-lítio segura. Esta nova bateria consiste num cátodo de LiCoO<sub>2</sub>, um ânodo de carbono e solvente orgânico como eletrólito. Nesta bateria o lítio é inserido no carbono durante a carga, prevenindo a formação de lítio “morto” [16].

## 2.2. Processos de eletrodo

O processo de eletrodo é definido como um processo químico heterogéneo que envolve a transferência de eletrões para ou da superfície do eletrodo [18]. Quando se trata de uma reação anódica, dá-se a oxidação de uma espécie A pela perda de eletrões para o eletrodo, sendo representada pela seguinte equação:



Quando se trata de uma reação catódica, dá-se a redução de uma espécie E por eletrões provenientes do eletrodo. Esta reação é representada por:



Sendo assim, pode-se escrever a seguinte reação de equilíbrio do par redox O e R:



O potencial no eletrodo de trabalho é determinado pela equação de Nernst, escrita abaixo:

$$E_{eq} = E_{eq}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^\sigma}{c_R^\sigma} \quad (1.4)$$

Onde:

- $E_{eq}$  – Potencial de equilíbrio do par redox, V;
- $E_{eq}^\circ$  – Potencial de equilíbrio padrão do par redox, V;
- R – Constante universal dos gases perfeitos, J/K·mol;
- T – Temperatura, K;
- n – Quantidade de eletrões envolvidos no processo, mol;
- F – Constante de Faraday, C/mol;
- $c_O^\sigma$  – Concentração das espécies oxidadas à superfície, mol/dm<sup>3</sup>;
- $c_R^\sigma$  – Concentração das espécies reduzidas à superfície, mol/dm<sup>3</sup>.

Observando a Equação (1.4), conclui-se que ao se aplicar um potencial a um eletrodo este só retoma ao valor de equilíbrio quando as concentrações das espécies à sua superfície tomarem novos valores determinados pela mesma equação.

## 2.3. Polímeros eletronicamente condutores

A história dos polímeros eletronicamente condutores (ECPs) começa nos anos 70 com a descoberta de polímeros com valores de condutividade elevada após serem parcialmente oxidados. Esta descoberta concedeu o prémio Nobel em 2000 aos investigadores Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa. Uma das motivações atuais para a pesquisa intensa neste campo deve-se ao vasto leque de potenciais aplicações nos campos de armazenamento de energia, eletrocatalise, bioeletroquímica, sensores, dispositivos eletrónicos, proteção contra corrosão, entre muitos outros. Os polímeros electroquimicamente ativos podem ser classificados conforme o modo de propagação de carga, estando este relacionado com a estrutura do polímero. As duas principais classificações são: polímeros

condutores de elétrons e polímeros condutores de iões. Dentro dos polímeros condutores de elétrons existem os polímeros redox e os polímeros intrinsecamente condutores (ICP). O polímero a ser estudado nesta dissertação será um ICP. Nestes os elétrons são transportados através do mecanismo de *hopping* [19].

Os ECP no contexto eletroquímico são usados maioritariamente como elétrodos de filme polimérico. Um elétrodo polimérico pode ser definido como um sistema eletroquímico em que existe contato sucessivo entre três fases. A primeira fase é um condutor de primeira ordem, normalmente um elétrodo metálico; a segunda fase será o ECP ao passo que a terceira fase é um condutor de segunda ordem, normalmente uma solução de eletrólito. O polímero encontra-se maioritariamente ligado de forma relativamente estável ao metal por adsorção. De notar que no caso dos elétrodos modificados por polímero, as partes ativas do último não têm a capacidade de se aproximar da superfície metálica devido às cadeias poliméricas se encontrarem presas numa rede entrelaçada [19]. Isto encontra-se representado na Figura 2.2.

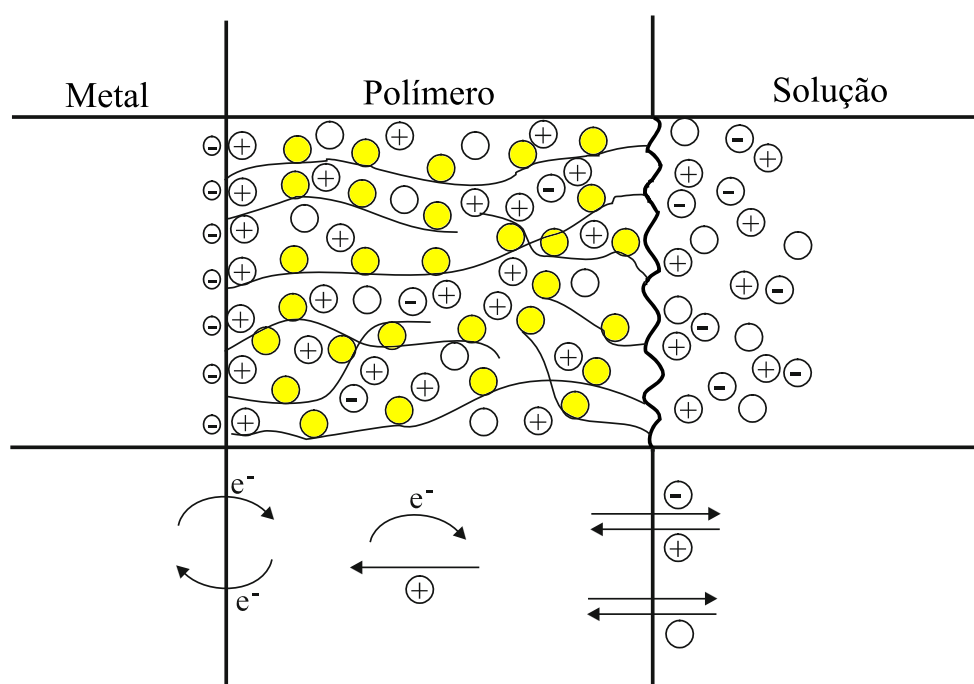


Figura 2.2 – Representação esquemática de um processo redox de um polímero condutor sobre um substrato metálico, os círculos com sinal positivo representam catiões, os círculos com sinal negativo representam aniões, os círculos vazios representam moléculas de solvente, os círculos a amarelo locais de condução para o caso de um ECP, figura adaptada de [19].

A dopagem de um polímero orgânico conjugado é o que concede a condutividade de um ECP. O processo é feito através de via química ou eletroquímica, sendo que nesta dissertação é de interesse a última. Analogamente aos termos usados em semicondutores, existem dois tipos de dopagem, tipo n e p. A dopagem de tipo p consiste na oxidação anódica do polímero orgânico ao aplicar uma diferença de potencial positiva na presença de eletrólito que fornece os iões para manter a eletroneutralidade. A dopagem de tipo n consiste no fenómeno contrário, ou seja, na redução do polímero orgânico ao aplicar uma diferença de potencial negativa na presença de eletrólito [20]. Em termos estruturais o que torna um polímero orgânico um ECP é este possuir ligações duplas conjugadas, ou seja, ligações simples e duplas de forma alternada. O exemplo de um dos polímeros mais simples estruturalmente é o *trans*-poliacetileno representado na Figura 2.3.

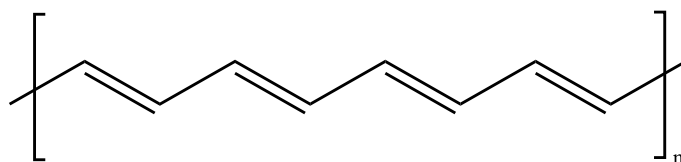


Figura 2.3 – Estrutura química de trans-poliacetileno.

Uma forma de visualizar este sistema é como uma cadeia de carbonos ligados através de ligações simples com um elétron de valência que sobra. Dois átomos adjacentes podem partilhar esse elétron de valência de modo a formar uma ligação dupla. O mecanismo proposto por Bredás e Street [21] em 1985 sugere que o transporte de carga num ECP é realizado através de quasi-partículas denominadas por solitão, polarão e bipolarão representados na Figura 2.4.

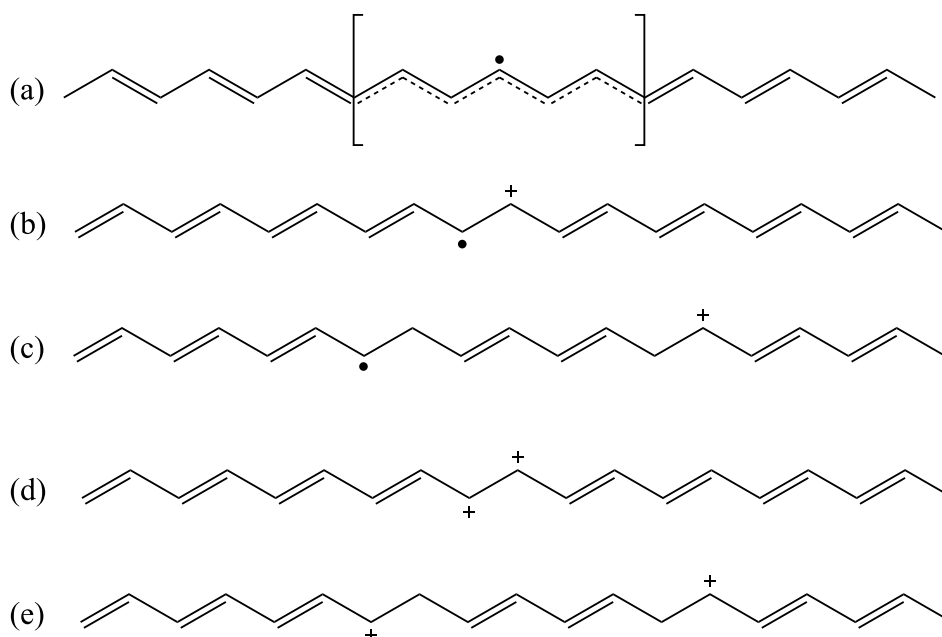


Figura 2.4 – Estrutura das quasi-partículas resultante das oxidação de poli-transacetileno, (a) - solitão, (b) e (c) – polarão, (d) e (e) – bipolarão, representação baseada em [20].

Um solitão é o transportador de carga mais básico em sistemas conjugados, não contendo carga associada. Este é formado quando a cadeia de ligações duplas se encontra num estado em que não há a partilha de elétron pelo átomo com os seus vizinhos. Um solitão pode-se tornar deslocalizado na cadeia, resultando assim no *hopping*. O polarão resulta da oxidação do polímero e tem uma carga unitária positiva associada. Contudo, contrariamente ao solitão, esta quasi-partícula tem um comprimento associado correspondente à distância entre o par eletrónico e a lacuna resultante, esta distância diminui com o aumento da concentração de ião dopante. De notar que o número de polarões aumenta quanto mais oxidado, ou dopado, for o polímero. Os bipolarões são quasi-partículas com carga dupla, formadas quando o polímero é oxidado ao ponto de dois polarões formarem um par. O seu comprimento é definido pelo comprimento entre dois átomos carregados positivamente [20].

Para um polímero, a interação de um monómero com os seus vizinhos resulta na formação de bandas eletrónicas. Os níveis energéticos ocupados mais elevados constituem a banda de valência (BV) e os níveis não ocupados mais baixos formam a banda de condução (BC), o intervalo entre as duas bandas é denominado por hiato de banda e determina as propriedades eletrónicas intrínsecas do material em questão. A Figura 2.5 representa a evolução da estrutura de bandas conforme o nível de dopagem de um polímero. Quando o polímero se encontra no estado neutro o hiato de banda encontra-se no seu valor

máximo e o primeiro possui um carácter eletronicamente isolador. Contudo, a níveis de dopagem baixos ao se formar o polarão, na Figura 2.5 b), surgem novos níveis energéticos a um intervalo definido da BC e da BV. Com o aumento de dopagem forma-se o bipolarão, Figura 2.5 c), e os níveis de energia afastam-se da fronteira das bandas de valência e condução, e consequentemente, o valor do hiato de banda diminuí. Por último, quando o nível de dopagem é suficientemente elevado, origina uma sobreposição dos estados bipolarónicos, Figura 2.5 d), que por sua vez resulta na formação das bandas bipolarónicas. As últimas são o que concede o comportamento eletronicamente condutor presente nos ECPs [21].

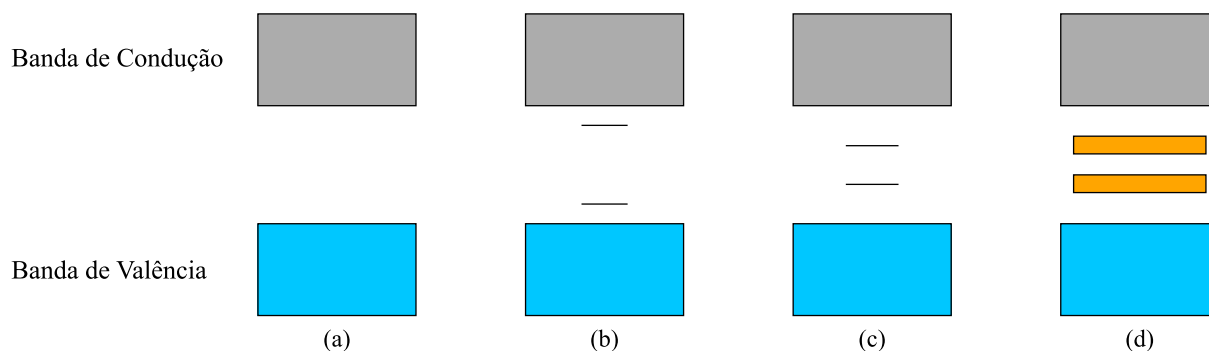


Figura 2.5 – Esquema representativo das bandas presentes num polímero condutor, (a) - polímero no estado neutro, (b) – polímero com baixo nível de dopagem, (c) – polímero com um nível de dopagem moderado, (d) – polímero altamente dopado, esquema baseado em [21].

No que diz respeito à síntese dos ECP, esta pode ser feita por via química ou eletroquímica. Nesta dissertação é de interesse a via eletroquímica. A eletropolimerização pode ser feita por modo potendinâmico, potenciostático ou galvanostático. Esta via sintética permite um controlo definido sobre a velocidade e extensão da polimerização, possibilitando um controlo das propriedades físicas e químicas do polímero resultante [22].

O polímero em estudo, poli(3,4-etilenodioxítiofeno) [PEDOT], contém várias propriedades vantajosas comparado a outros polímeros com base em tiofeno. Este possui um valor de potencial de oxidação baixo e um hiato de banda moderado, exibindo boa estabilidade no estado oxidado. O polímero resultante é também um material mais definido em termos regioquímicos dado que as ligações  $\beta$  do heterociclo encontram-se bloqueadas, impedindo a formação de ligações  $\alpha$ - $\beta$  durante a polimerização. Isto é alcançado com a substituição nas posições 3 e 4 do tiofeno como se observa na Figura 2.6. A desvantagem destas substituições é a distorção do sistema  $\pi$  conjugado devido a interações estéricas, entenda-se interações de natureza não ligante, resultantes da estrutura do EDOT, que levam a uma redução da conjugação e consequentemente, da condutividade do polímero [23].

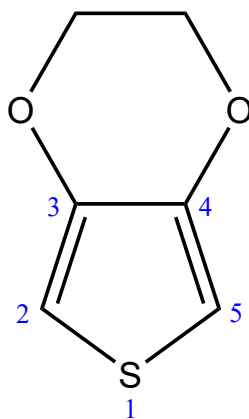


Figura 2.6 – Estrutura química do monómero 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT).

O PEDOT é um polímero condutor interessante devido a possuir um hiato de banda baixo, estabilidade eletroquímica elevada e ainda a capacidade de poder ser dopado de ambas as formas n e p [24]. A primeira síntese eletroquímica de PEDOT através de oxidação anódica foi primeiro reportada em 1991 por Jonas *et al.* [25]. Este observou que o polímero resultante era altamente condutor e mais estável do que os outros politiofenos sintetizados até à altura. Quando o PEDOT se encontra no estado oxidado dá-se uma mudança na sua estrutura eletrónica, isto pode ser observado através de uma transição de cor de azul-escuro para um azul mais claro. Yamato [26], juntamente com outros investigadores, foi o primeiro a reportar a eletropolimerização de EDOT numa solução de poliestirenosulfonato (PSS) na presença de tampão fosfato, demonstrando que o pico de oxidação do monómero era comparável ao pico de oxidação registado em soluções com solvente orgânico. O mecanismo de eletropolimerização do PEDOT [27,28], representado na Figura 2.7, consiste em vários passos, sendo iniciado pela oxidação do monómero de EDOT, formando-se o radical catião, o qual reage de seguida com outro radical catião (a) ou com outro monómero (b), originando um radical catiónico dimérico que é oxidado posteriormente. Ambas as formas originam o dímero dicatão representado por A. Dá-se de seguida uma reação de eliminação de dois prótons do dímero dicatão formando o dímero neutro. A reação prossegue com a oxidação do dímero originando um radical catião dimérico podendo reagir com outro radical catião ou outra unidade monomérica tal como anteriormente, repete-se de novo a eliminação de dois prótons originando o trímero. Esta reação de propagação prossegue de forma sucessiva produzindo o polímero. De notar que o polímero formado é oxidado mais facilmente do que o monómero, levando à diminuição dos potenciais de oxidação à medida que o tamanho das cadeias poliméricas aumenta. O passo final da reação consiste na dopagem do PEDOT pelo polianião, neste caso Sulfato de Dextran (DS). A dopagem do polímero formado é possível devido a este se encontrar no estado oxidado durante a sua formação.

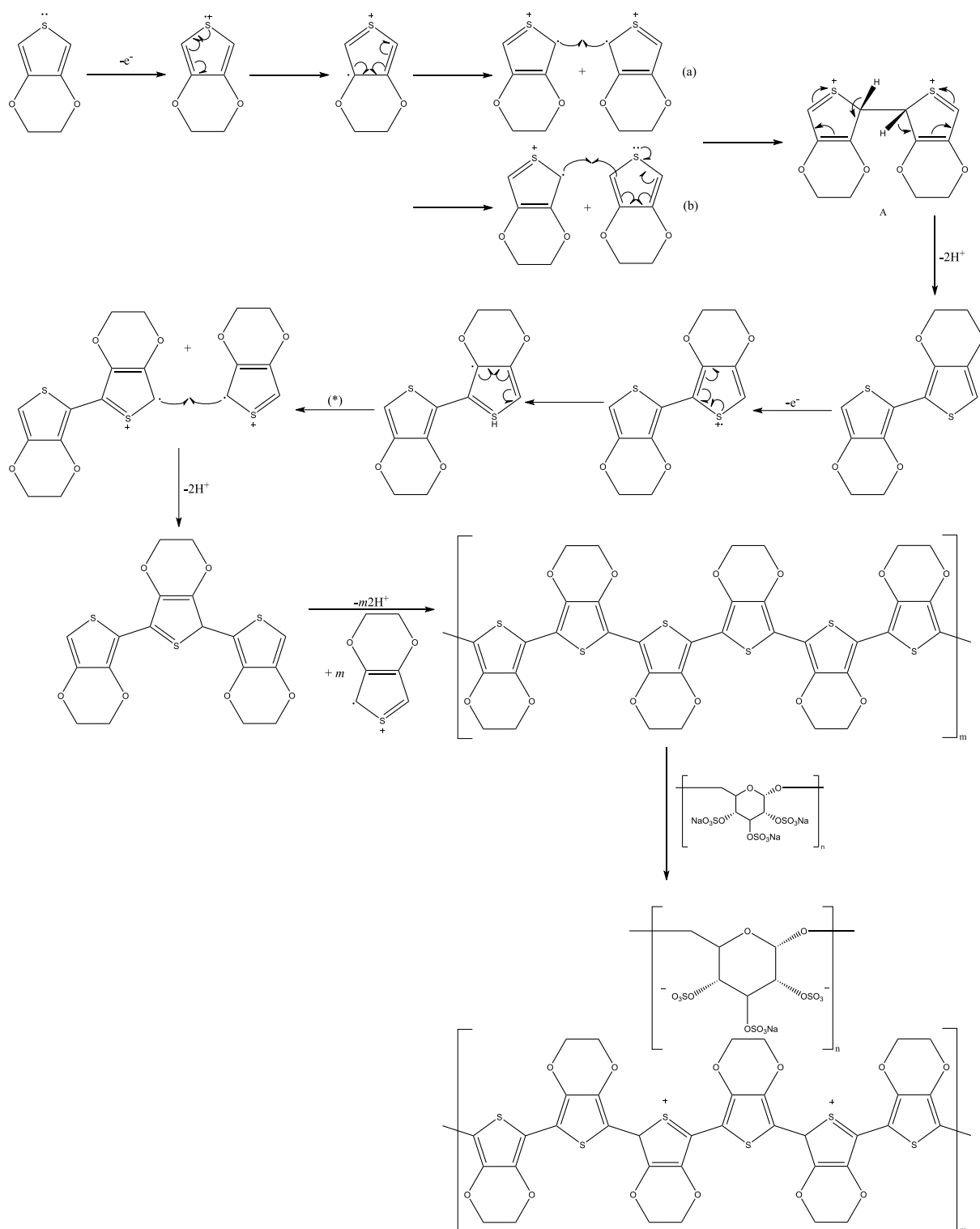
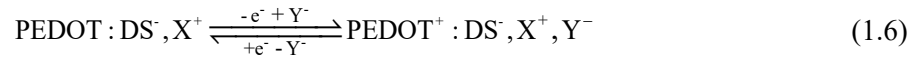
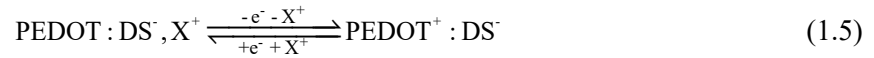


Figura 2.7 – Mecanismo de polimerização de 3,4-etilenodioxitiofeno [27,28].

Relativamente ao mecanismo de conversão eletroquímica deste filme, é necessário relembrar que o PEDOT encontra-se dopado pelo polianião, o que faz com que a compensação de carga seja levada a cabo pelos catiões presentes no eletrólito de suporte [29], garantindo a manutenção da eletroneutralidade. Assim sendo, no processo de oxidação espera-se um movimento de catiões para o exterior da matriz polimérica. O oposto ocorre quando se dá a redução do filme, isto é, espera-se uma incorporação de catiões. O nome dado a este processo é dopagem pseudocatiónica [30]. Este facto faz com que os filmes de PEDOT ao serem dopados com o polianião correto, tenham a capacidade de

permutar catiões. As reações eletroquímicas nas Equações (1.5) e (1.6), descrevem os dois processos redox que podem ocorrer no filme polimérico; a expulsão de catião com a oxidação e o inverso com a redução, sendo este o processo desejado para o fim deste material; e a expulsão e incorporação de anião, sendo o processo competitivo, indesejado para um material de cátodo de baterias de ião metálico.



Todas estas características referidas do PEDOT fazem com este seja um material com múltiplas aplicações como em baterias [31], painéis solares [32] e biossensores [33]. O polianião específico utilizado neste trabalho é o DS, sendo sintetizado o polímero PEDOT:DS. A primeira publicação acerca da sua síntese foi em 2015 [34]. Os investigadores tinham como objetivo de desenvolver um polímero biocompatível baseado em PEDOT. Numa investigação feita posteriormente [35] foi observado que a eletrodeposição de PEDOT:DS é similar à eletrodeposição de PEDOT:PSS em alguns aspetos estando nomeadamente a rugosidade da superfície do filme e a carga de deposição.



# Capítulo 3

## Componente Experimental



### 3. Componente Experimental

#### 3.1. Técnicas experimentais

##### 3.1.1. Voltametria cíclica

Este método é um dos mais utilizados para estudar processos de elétron. Este consiste na aplicação de um potencial continuamente variável ao longo do tempo no elétron de trabalho. Isto resulta na ocorrência de reações faradaicas, ou seja, reações de oxidação ou de redução das espécies eletroativas em solução. Resulta ainda na possível adsorção de espécies e numa corrente capacitiva devido à carga da dupla camada. A principal aplicação desta técnica encontra-se no estudo de reações eletroquímicas, para a identificação das espécies presentes em solução e na análise semi quantitativa de velocidades de reação, sendo possível o estudo da cinética das reações decorrentes [36].

A voltametria cíclica (VC) tem como base a voltametria de varrimento linear (VVL), onde é aplicado um varrimento de potencial, entre um valor inicial ( $E_i$ ) e final ( $E_f$ ), no elétron de trabalho a uma velocidade de varrimento, representada pela letra grega  $v$ . Na VC no final do varrimento o sentido do varrimento é invertido, variando o potencial até um valor mínimo ( $E_{\min}$ ), ao atingir este valor o sentido é novamente invertido e o potencial é varrido até a um valor máximo ( $E_{\max}$ ), formando assim um ciclo [36]. Conforme a necessidade podem ser feitos vários ciclos consecutivos. Um dos aspetos mais importantes que se podem retirar dos dados de um voltamograma cíclico é a reversibilidade de uma reação. A forma da onda de potencial aplicada pode ser observada na Figura 3.1.

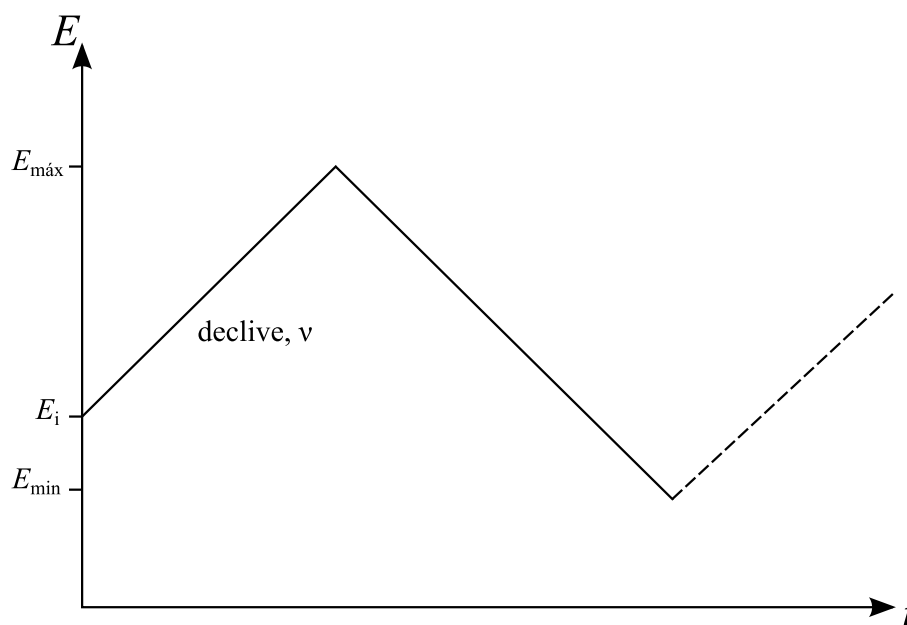


Figura 3.1 – Onda de potencial aplicada num ensaio de voltametria cíclica, adaptado de [18].

Em situações normais, a janela de potencial, ou seja, o intervalo entre  $E_{\min}$  e  $E_{\max}$ , é escolhido em função do potencial de decomposição do eletrólito. Esta técnica requer o uso de três elétrons, um elétron de trabalho (ET), um elétron de referência (ER) e um contra elétron (CE), que irão ser descritos posteriormente. A diferença de potencial é medida entre o ET e o ER, ao passo que a corrente é medida entre o ET e o CE [37]. O instrumento utilizado neste tipo de medição denomina-se por potenciostato.

A medida resultante é denominada por voltamograma cíclico. Este pode ter várias formas, para fins de representação, uma das formas encontra-se na Figura 3.2. De entre os vários valores que podem ser retirados, são relevantes os potenciais de pico anódico e catódico,  $E_p^a$  e  $E_p^c$  respetivamente, e os picos de corrente, também anódico e catódico,  $I_p^a$  e  $I_p^c$ , respetivamente.

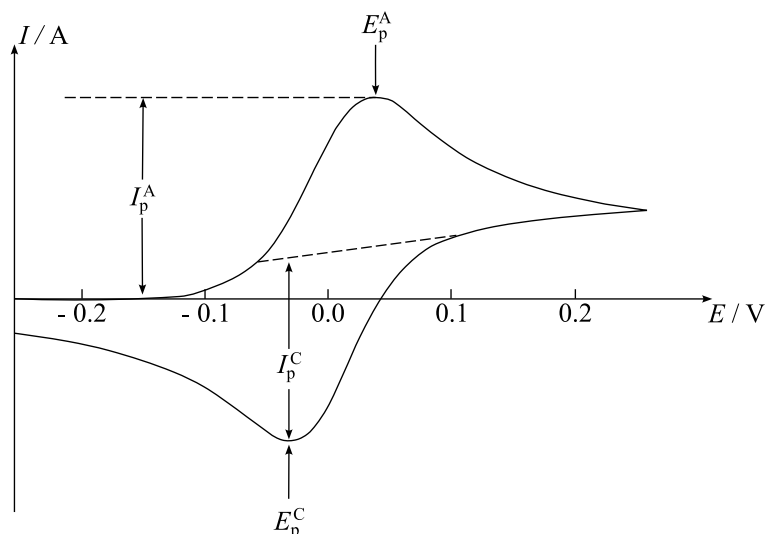


Figura 3.2 – Exemplo de voltamograma cíclico com os pontos relevantes em destaque, adaptado de [18].

Tal como referido, é possível determinar a reversibilidade de uma reação a partir de um voltamograma cíclico. Uma reação pode ser classificada como reversível, irreversível ou quase-reversível. Para uma reação reversível, ao se atingir o potencial onde a reação de eletrodo começa, a corrente aumenta. Contudo a existência de um gradiente de concentração e o consumo das espécies eletroativas significa que, ao varrer o potencial a partir do valor do pico de corrente, a quantidade de espécies eletroativas disponíveis diminui. Há vários parâmetros [36] que determinam a reversibilidade de uma reação:

- $I_p \propto \nu^{1/2}$ ;
- $E_p$  ser independente de  $\nu$ ;
- $|E_p - E_{p/2}| = \frac{55.6}{n} \text{ mV}$ ;
- $E_p^a - E_p^c = \frac{57}{n} \text{ mV}$ ;
- $|I_p^a - I_p^c| = 1$ .

No caso de reações irreversíveis [18], a velocidades de varrimento baixas é ainda possível registar um voltamograma cíclico reversível, ao aumentar a velocidade de varrimento a velocidade de transporte de massa aumenta e torna-se comparável à velocidade de transferência de eletrões. O efeito mais notável é a separação dos picos de potencial. Os parâmetros para avaliar este tipo de reação são os seguintes:

- Inexistência de  $I_p$  no sentido inverso;
- $I_p \propto \nu^{1/2}$ ;
- Desvio de  $E_p^c$  com o aumento de  $\nu$ .

Finalmente, é comum um processo que é reversível para valores baixos de  $v$  tornar-se irreversível com o aumento de  $v$  após passar um intervalo conhecido como quase reversível. Esta transição deve-se ao fenómeno descrito acima com as velocidades de transferência de eletrões e de transporte de massa. A transição ocorre quando a velocidade de transporte de massa é insuficiente para manter o equilíbrio regido pela equação de Nernst na superfície do eléctrodo. A mudança de reversibilidade pode ser vista na Figura 3.3.

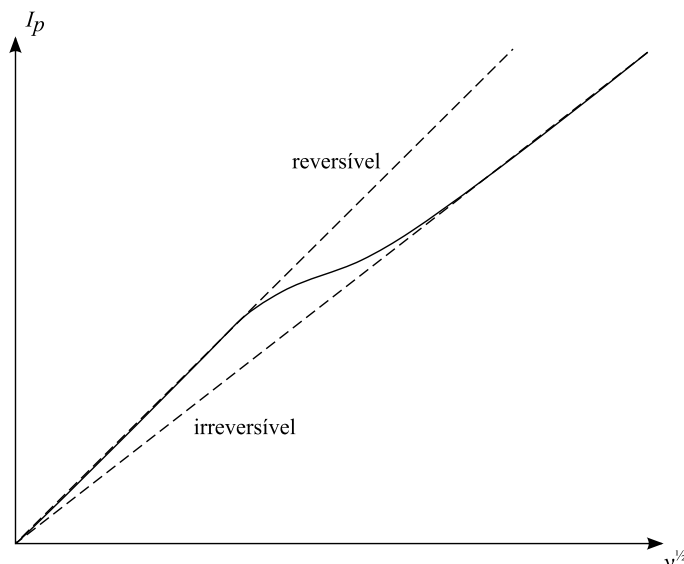


Figura 3.3 – Mudança de reversibilidade de uma reação com a velocidade de varrimento, adaptado de [18].

Tal como nas reações descritas anteriormente, os parâmetros para identificar este tipo de reação são:

- $I_p$  aumenta com  $v^{1/2}$  mas não é proporcional;
- $|I_p^a / I_p^c| = 1$  desde que  $c_O^\sigma = c_R^\sigma = 0.5$ ;
- $\Delta E_p$  ser maior que  $\frac{59}{n}$  mV e aumentar com o aumento de  $v$ ;
- $I_p^c$  deslocar-se no sentido negativo com o aumento de  $v$ .

Existe ainda o caso onde as espécies O e R podem ser adsorvidas no eléctrodo [18], há vários motivos que justificam isto. O motivo mais comum é o potencial de redução da espécie O ser desviado para um potencial mais positivo do que o potencial de redução da mesma espécie em solução. A análise destes sistemas é simples visto que é possível ignorar os efeitos de transporte de massa. Se a transferência eletrónica for reversível obtém-se um voltamograma semelhante ao da Figura 3.4. Os picos neste tipo de processo são simétricos e definidos, sendo que a separação de picos é praticamente inexistente. Os parâmetros para este tipo de reação são [38]:

- $\Delta E_p = 0$ ;
- $|I_p^a / I_p^c| = 1$ ;
- $I_p \propto v$ ;
- $E_p$  ser independente de  $v$ ;
- $Q^a = Q^c = Q_{\text{monocamada}}$ .

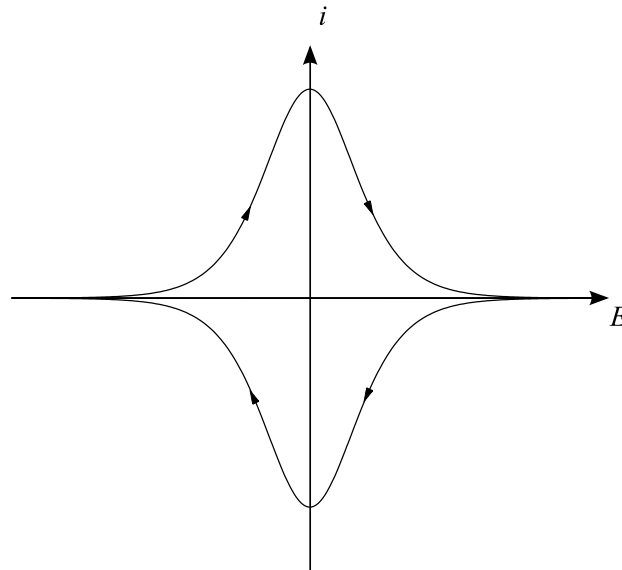


Figura 3.4 – Exemplo de um voltamograma cíclico de uma reação em que ocorre a adsorção de espécies no eletrodo [38].

Todos os ensaios de voltametria cíclica com exceção dos ensaios de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM), foram realizados num potenciostato da marca *CH Instruments* modelo *600A*. A síntese de filmes poliméricos com recurso a este método via são designados por  $CV_g$ , do inglês *CV growth*.

### 3.1.2. Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica que permite o estudo da variação de corrente ao longo do tempo sob controlo potenciostático [36]. Assumindo uma reação descrita pela Equação (1.3), o perfil de potencial a ser aplicado no eletrodo de trabalho,  $E_1$ , é escolhido de forma que não ocorra redução da espécie O, ou de modo que não ocorram outras reações de eletrodo indesejadas [18]. No instante  $t_i$ , o potencial é alterado para um valor  $E_2$  instantaneamente, onde a redução da espécie O ocorre a uma velocidade controlada pela difusão da espécie, a forma da onda de potencial aplicada está representada na Figura 3.5.

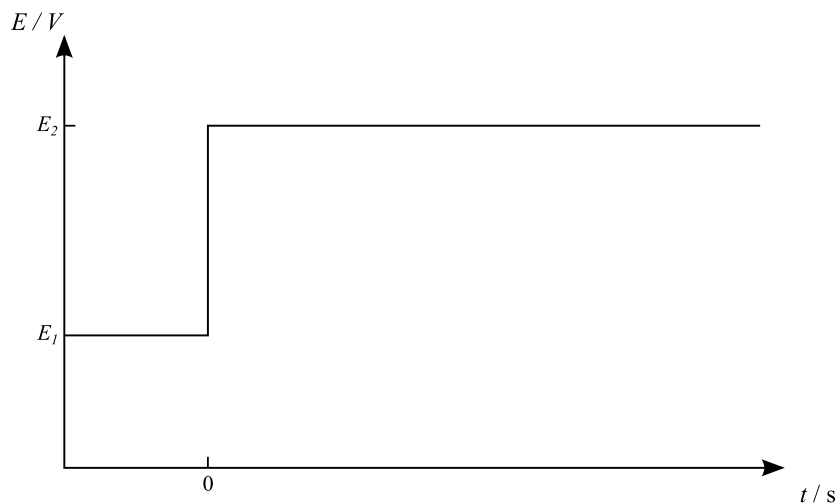


Figura 3.5 – Perfil da onda de potencial a ser aplicada num ensaio potenciostático [18].

Para um eléctrodo planar a corrente faradaica  $I_f$  é dada pela equação de Cottrell:

$$I_f(t) = \frac{nFAD^{1/2}c_\infty}{(\pi t)^{1/2}} \quad (2.1)$$

Contudo ao alterar o potencial, a dupla camada é carregada, dando origem a uma corrente capacitiva,  $I_c$ . O gráfico da corrente em função do tempo é denominado por cronoamperograma. Este pode ter várias formas conforme o controlo de reacção aplicado como visto na Figura 3.6.

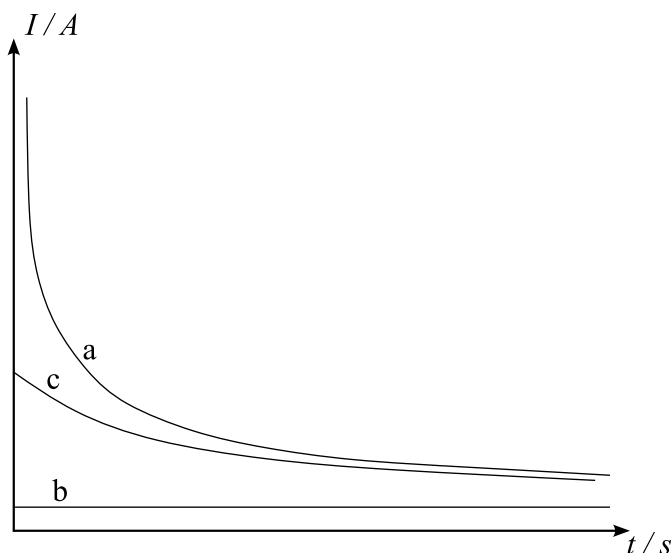


Figura 3.6 – Cronoamperograma de um processo de transferência de carga: (a) controlado pela difusão, (b) controlado pela cinética, (c) com controlo misto; adaptado de [18].

Todos os ensaios cronoamperométricos foram realizados num potenciostato da marca *CH Instruments* modelo *600A*. A síntese de filmes poliméricos com recurso a este método via são designados por  $E_g$ , do inglês *Potentiostatic growth*.

### 3.1.3. Cronopotenciometria

Esta técnica é o análogo galvanostático da cronoamperometria. Nesta técnica, a corrente na célula é instantaneamente alterada de zero a um valor finito, ou seja, o valor da velocidade de reacção é fixo e o potencial do eléctrodo de trabalho é registado em função do tempo [18].

Quando a corrente é aplicada dá-se uma descida inicial do valor de potencial, devido à dupla camada se encontrar carregada, até se atingir o potencial ao qual a reacção ocorre. Depois dá-se uma descida mais lenta do potencial determinado pela equação de Nernst até que a concentração da espécie à superfície seja nula. Se o fluxo da espécie para a superfície não for suficiente para manter a corrente aplicada, o potencial do eléctrodo desce abruptamente até que ocorra outro processo de eléctrodo. A equação seguinte é conhecida como a equação de Sand:

$$|I\tau^{1/2}| = \frac{nFAD_0^{1/2}\pi^{1/2}c_0^\infty}{2} \quad (2.2)$$

Onde  $\tau$  é o tempo de transição. Assim sendo, o produto é independente da densidade de corrente aplicada e é proporcional a  $c_0^\infty$ .

A forma de um cronopotenciograma é dada pela equação seguinte:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (2.3)$$

Um exemplo de curva de potencial para um sistema reversível pode ser visto na Figura 3.7.

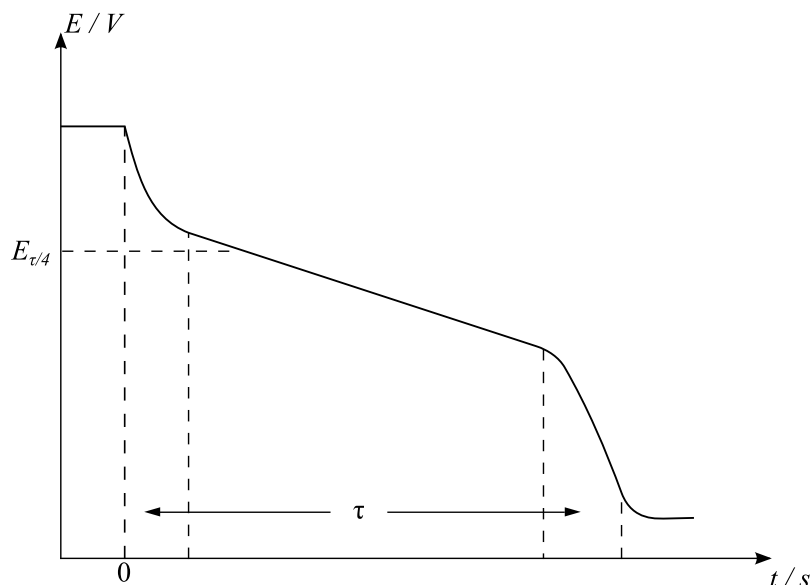


Figura 3.7 – Esquema de um ensaio de cronopotenciometria, adaptado de [18].

Todos os ensaios cronopotenciométricos foram realizados num potenciostato/galvanostato da marca *Radiometer Analytical* modelo *PGZI00*. As sínteses de filmes poliméricos com recurso a este método são designados por  $I_g$ , do inglês *Galvanostatic growth*.

### 3.1.4. Deflexão de feixe *laser*

A deflexão de feixe *laser* (PBD), ou “efeito de miragem”, tem como mecanismo de deteção a refração do feixe luminoso através de um meio apresentando um gradiente de índice de refração [39]. Esta técnica tem a capacidade de medir gradientes de concentração de uma forma simples e rápida. Um feixe paralelo ao elétrodo de uma célula eletroquímica pode ser defletido por consequência de diferentes fenómenos. Um deles é o gradiente de concentração instantâneo associado a processos eletroquímicos. Na aplicação relevante para o tema em estudo um feixe *laser* atravessa o líquido paralelamente à superfície de um elétrodo a uma distância muito reduzida. O feixe percorre um percurso ótico “ativo” de comprimento  $l$ , num eletrólito de índice de refração  $n$ , e a sua deflexão é causada pelas diferenças de concentração locais no meio que atravessa. A velocidade do feixe,  $v$ , aumenta de acordo com  $v=c/n$ , em que  $c$  é a velocidade da luz no vazio. Em condições de deflexão reduzida, é possível aplicar a seguinte equação:

$$\theta(x,t) = \left( \frac{l}{n} \frac{dn}{dC} \right) \left( \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad (2.4)$$

Onde  $C$  é a concentração e  $(dn/dC)$  é a variação do índice de refração com a concentração. O sinal da deflexão depende de  $(dn/dC)$  que é positivo para líquidos e sólidos dissolvidos num solvente. Assim, o aumento da concentração de espécies na superfície do eléctrodo é acompanhado de uma deflexão negativa, o decréscimo é acompanhado de uma deflexão positiva. Isto encontra-se esquematizado na Figura 3.8. Uma forma de tornar os sinais proporcionais é tornar a distância entre o feixe e o eléctrodo próxima de zero, no entanto, o diâmetro do feixe não pode ser nulo.

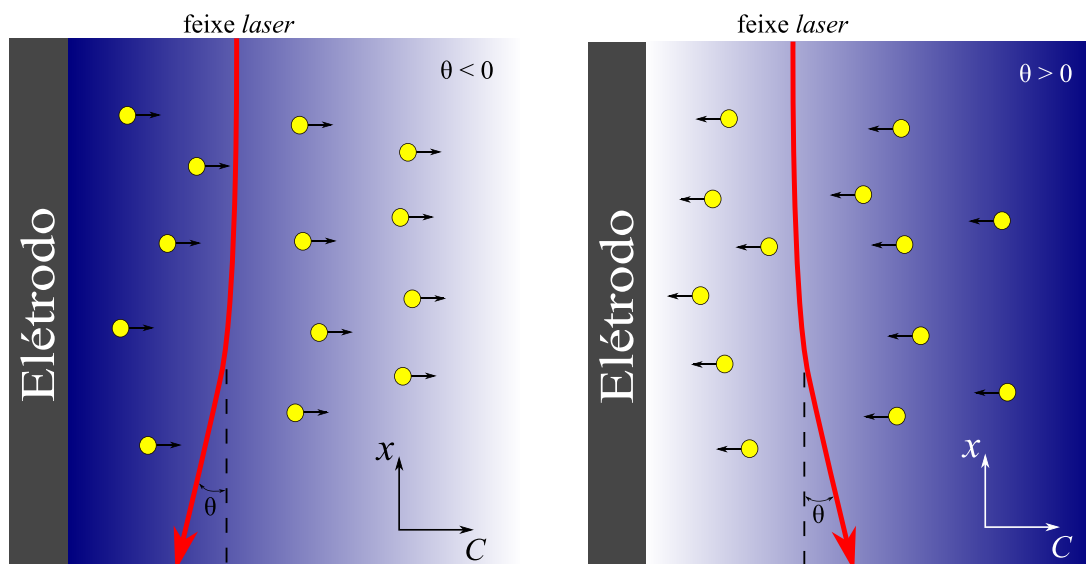


Figura 3.8 – Esquemas de eventos de fluxo iónicos, à esquerda um exemplo de deflexão negativa devido ao fluxo de espécies na direcção da solução, à direita um exemplo de deflexão positiva devido ao fluxo de espécies na direcção do eléctrodo. Os círculos a amarelo representam espécies eletroativas em solução.

A relação entre o raio do feixe  $w(z)$ , em que  $z$  corresponde a metade do percurso óptico do feixe, encontra-se representada na Figura 3.9 e é dada pela seguinte equação, onde  $w_0$  representa o raio do feixe no ponto focal (*waist radius*) e  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe:

$$w^2(z) = w_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right] \quad (2.5)$$

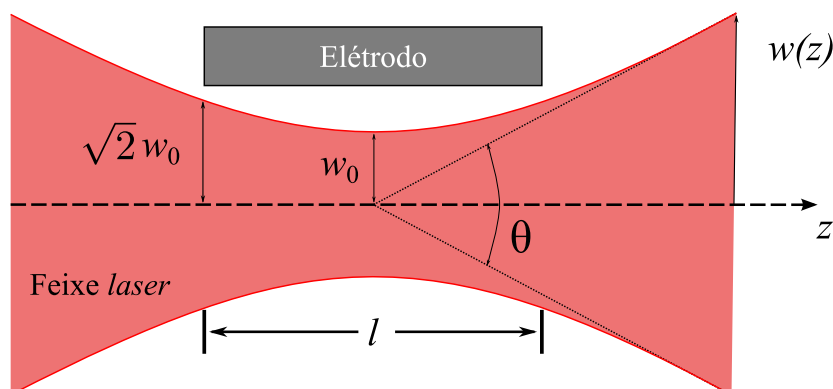


Figura 3.9 – Representação esquemática da cintura do feixe que percorre o eléctrodo de trabalho, adaptado de [39].

Numa montagem experimental típica com um feixe *laser* de He-Ne com um comprimento de onda de 632.80 nm e um eléctrodo com 0.50 cm de diâmetro, a distância feixe-eléctrodo mínima é de 30  $\mu\text{m}$ , o raio do feixe nos extremos do eléctrodo será de 34  $\mu\text{m}$ .

Uma característica desta técnica é a sua falta de especificidade, isto é, não é possível medir os gradientes individualmente, mas sim a soma dos gradientes de concentração. Isto permite a medição completa de trocas de espécies eletroativas e não apenas de alguns iões. Pode-se considerar uma vantagem face a outras técnicas como o EQCM que não tem a sensibilidade para medir a troca de espécies leves, por exemplo protões. A dificuldade em realizar medições quantitativas de fluxos está associada ao atraso de propagação induzido pela difusão entre a interface filme/eletrolito e a localização do feixe [40]. Visto ser impossível colocar o feixe a uma distância zero devido ao diâmetro finito do mesmo, é então necessário contabilizar o atraso, assumindo que este se resulta da difusão linear semi infinita das espécies no meio eletrolítico.

A corrente elétrica medida no eletrodo,  $i(t)$  é dada pela soma dos fluxos iónicos na interface filme/solução, escrito da seguinte forma:

$$i(t) = FA \sum z_i J_i(0, t) \quad (2.6)$$

Há uma contribuição  $k$  para cada ião trocado.  $J_i(0, t)$  representa o fluxo de cada espécie à distância do zero do eletrodo ( $x=0$ ). Cada mole de substância trocada tem uma carga associada  $z_i F$ . Para avaliar o fluxo de cada ião a uma dada distância e tempo, o produto de convolução de uma função de transferência de massa é aplicado ao fluxo gerado na superfície do eletrodo, originando a seguinte expressão:

$$J_i(x, t) = F(x, t) * J_i(0, t) \quad (2.7)$$

Onde  $*$  indica o produto da convolução. Para um transporte de massa num eletrólito binário composto por iões monovalentes, a solução da lei de Fick dá a função da transferência de massa que, para difusão linear semi infinita, toma a forma:

$$F(x, t) = \frac{x}{2\sqrt{\pi Dt^3}} \times \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.8)$$

Aplicando a equação anterior à Equação (2.4) têm-se:

$$\theta(x, t) = \left(\frac{l}{n} \frac{dn}{dC}\right) \left(\frac{1}{D}\right) \left[ \frac{x}{2\sqrt{\pi Dt^3}} \times \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \right] * i(t) \quad (2.9)$$

Uma variante das equações anteriores aplicadas na convolução multifluxo [41] são escritas como:

$$\theta(x, t) = \sum_i A_i F_i(x, t) i(t) \quad (2.10)$$

Em que o termo do fator de amplificação ou o fator de escala de corrente,  $A_i$  para o desvio é dado por:

$$A_i = -\frac{L h_i}{FA} k_i \quad (2.11)$$

Que por sua vez é baseado no fator de escala de miragem,  $h_i$ , dado por:

$$h_i = \frac{1}{n} \frac{1}{D_i} \left( \frac{\partial n}{\partial c_i} \right)_{c_j = \text{Const}} \quad (2.12)$$

Para se poder prosseguir aos cálculos foi necessário obter valores de coeficientes de difusão para o meio utilizado nos ensaios. Estes foram obtidos através de valores de condutividade molar a diluição infinita,  $\Lambda_0$ . A lei de Kohlrausch, na Equação (2.13), afirma que para qualquer eletrólito o seu valor de  $\Lambda_0$  é igual à soma das componentes associadas a cada ião:

$$\Lambda_0 = \Lambda_+ + \Lambda_- \quad (2.13)$$

A relação de Einstein implica a existência de difusão independente para cada ião, isto permite estabelecer valores de difusão iónica através da seguinte equação:

$$D_i = \frac{RT\Lambda_i N_A}{Z_i F^2} \quad (2.14)$$

Em que  $N_A$  corresponde ao número de Avogadro, e  $Z_i$  à carga da espécie em questão. O valor de difusão do sal como um par iónico é dado por [6]:

$$D_{sal} = \frac{(Z_+ + |Z_-|) + D_+ D_-}{Z_+ D_+ + |Z_-| D_-} \quad (2.15)$$

No contexto dos polímeros condutores a técnica de PBD é uma ferramenta poderosa, podendo ser utilizada para estudar tanto o processo de eletropolimerização de filmes [42], como o transporte de massa na interface eletroquímica. Outro processo, que é a aplicação nesta dissertação, é o estudo dos processos redox de polímeros condutores. No processo de oxidação dar-se-á a expulsão de catião do filme, o que causa um aumento de concentração interfacial e a correspondente deflexão negativa do *laser*. No caso de a corrente ser negativa, a mesma deflexão indica a expulsão de anião do filme. Uma deflexão positiva acompanhada de uma corrente negativa indica a inserção de catiões e uma corrente positiva indica a inserção de aniões [43]. A montagem experimental para realização desta técnica pode ser dividida em duas partes, a parte eletroquímica e a parte ótica.

Na parte eletroquímica foi utilizado um gerador de onda *HI-TEK Instruments PP RI* para impor o potencial sob a forma de onda desejada em conjunto com um potenciostato desenvolvido na Universidade de Southampton. Como contra eléctrodo foi utilizada uma rede de platina e como referência o eléctrodo saturado de calomelanos (SCE) usando nos restantes ensaios eletroquímicos. A célula eletroquímica utilizada consistiu numa célula de quartzo apropriada às condições óticas de trabalho.

Do que diz respeito à componente ótica da montagem, a fonte de luz utilizada foi um *laser* de He-Ne *Oriel 79202*. Procede-se ao alinhamento de modo que o feixe fique paralelo à superfície do eléctrodo de trabalho tal como observado na Figura 3.9. Isto é alcançado com recurso a três motores *Oriel Encoder Mikes* controlados através de um microcontrolador *Oriel Encoder Mike Controller 18011*. O primeiro controla o alinhamento vertical de dois fotodíodos, o segundo controla o alinhamento diagonal do eléctrodo de trabalho e o terceiro controla a sua altura. Esta montagem permite o controlo de distância com uma precisão na ordem da décima de micrómetro. Os dois fotodíodos que se encontram a 10  $\mu\text{m}$  de distância entre si estão ligados a um amplificador diferencial desenvolvido na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, que devolvem uma resposta de desvio de 97  $\mu\text{rad/V}$  nas condições utilizadas. Este amplificador permite ainda obter a soma e a subtração da corrente gerada por cada fotodíodo conforme a luz incidente no mesmo, para auxílio no processo de alinhamento. Os dados obtidos foram registados num registador analógico *Yokogawa 3023 X-YIY2 Recorder*, os gráficos obtidos foram digitalizados com recurso ao software *GetData Graph Digitizer*. As medidas de refração do eletrólito em estudo foram feitas com um refratómetro da marca *Atago* modelo *NAR-IT*.

O esquema da Figura 3.10 mostra a montagem de uma forma simplificada para um ensaio de deflexão de feixe *laser*.

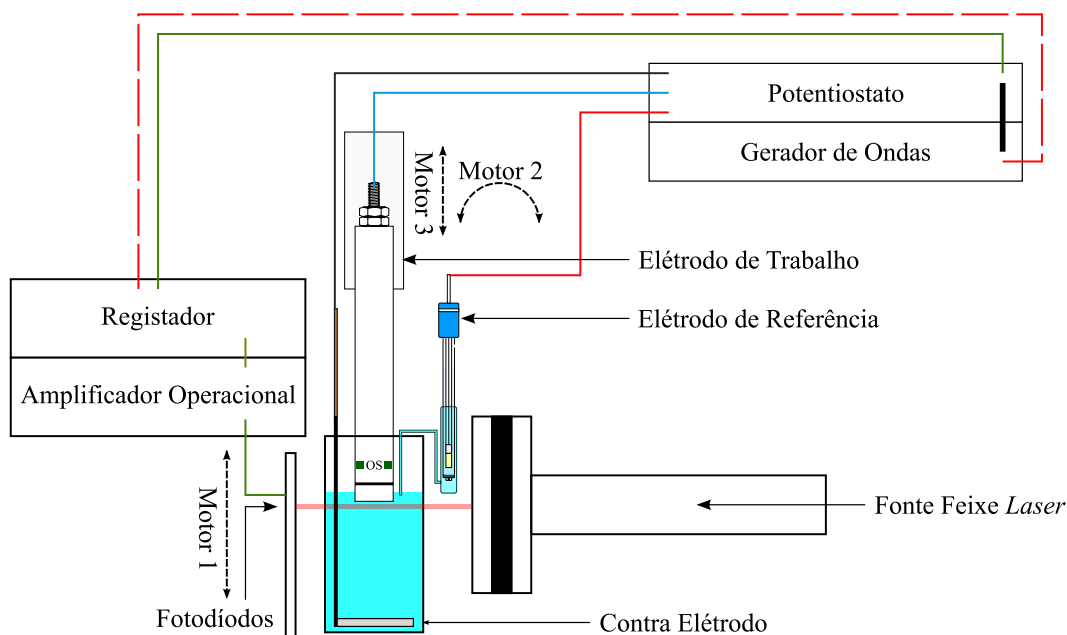


Figura 3.10 – Esquema simplificado da montagem experimental para realização de um ensaio de deflexão de feixe *laser*.

### 3.1.5. Microbalança eletroquímica de cristal quartzo (EQCM)

Esta técnica é empregue para analisar variações de massa à superfície de eletrodo com a evolução de potencial. O funcionamento desta técnica assenta no facto de os cristais de quartzo terem uma frequência de oscilação característica que varia de acordo com a sua massa [36]. O princípio físico de operação do EQCM baseia-se no efeito piezoelétrico, isto é, na aplicação de um potencial de corrente alternada através de um cristal de quartzo [44] de modo a gerar uma frequência de oscilação. O cristal oscila a uma frequência de ressonância,  $f_0$ . Esta frequência depende de vários parâmetros, como a massa do cristal e do material depositado sobre o mesmo. A mudança na frequência de acordo com a variação de massa é dada pela equação de Sauerbrey [45]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\rho\mu}} \quad (2.16)$$

Onde  $\rho$  é a densidade do cristal,  $A$  é a área ativa do eletrodo,  $\Delta m$  é a mudança de massa por unidade de área e  $\mu$  é o módulo de cisalhamento do quartzo. Ao se introduzir constantes relevantes na Equação (2.16), de acordo com as especificações do fabricante dos eletrodos [45], obtém-se a seguinte forma simplificada dependente da variação de frequência do cristal:

$$\Delta f = -7.33 \times 10^8 \Delta m \quad (2.17)$$

A Equação (2.17) demonstra a relação linear entre a mudança na frequência de vibração do cristal e o simétrico da variação de massa sobre o mesmo, sendo que a variação de 1 Hz corresponde a uma variação de massa na ordem de nanogramas para a montagem utilizada. No contexto dos polímeros condutores a técnica é útil para acompanhar os processos redox, obtendo-se informações acerca da

incorporação de iões e solvente na matriz polimérica [36]. Todos os ensaios de EQCM foram realizados num potenciostato *CH Instruments* modelo 420 com um oscilador de frequência acoplado.

### 3.1.6. Elipsometria

A elipsometria é uma técnica ótica baseada na reflexão, ou transmissão, de luz polarizada em amostras [46]. É medida a mudança do estado da polarização após a incidência na amostra. O nome deve-se ao facto da luz polarizada se tornar frequentemente elíptica após a sua reflexão ou transmissão. Os dois valores medidos são  $\psi$ ,  $\Psi$ , e  $\Delta$ . A primeira representa a amplitude, a segunda a diferença de fase entre as componentes ortogonais da onda de luz. O tipo de radiação luminosa usada neste tipo de medição é luz polarizada, ou seja, todos os raios luminosos têm o mesmo ângulo para o plano de oscilação do campo elétrico. Isto é alcançado através do condicionamento ótico do feixe de luz.

Em estudos por refletância, normalmente controla-se o estado de polarização relativamente ao plano de incidência. Se a polarização for linear e paralela a este plano, todos os parâmetros relacionados ao mesmo são tradicionalmente denotados por um  $p$  sobescrito. No caso de a polarização ser perpendicular, denota-se por um  $s$  sobescrito [47]. Se um feixe linearmente polarizado for refletido, normalmente observa-se que as componentes paralelas sofrem mudanças na sua amplitude e fase. O vetor de campo elétrico (ou magnético) resultante deixa de estar a um ângulo fixo, como se encontrava antes da incidência, e toma a forma de uma espiral à medida que a onda se propaga. A projeção de uma espiral é uma elipse, logo a luz encontra-se polarizada elipticamente. A forma desta elipse é controlada pelas amplitudes relativas e diferenças de fase das componentes ortogonais  $s$  e  $p$  do vetor de campo elétrico (ou magnético).

Para se calcular as propriedades óticas dos filmes finos de polímero condutores electrosintetizados a partir desta técnica é necessário tem em conta várias equações [48,49]. A primeira de todas é o índice de refração,  $n$ , calculado por:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (2.18)$$

Onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $v$  é a velocidade de propagação da luz no meio,  $\epsilon$  é a constante dielétrica e  $\mu$  a permeabilidade magnética, que para os filmes de polímeros condutores é unitária. No caso do meio ser absorvedor ao comprimento de onda da luz incidente usado,  $\lambda$ , deve ser adicionado o coeficiente de extinção, descrito por  $k$ . Este é proporcional ao coeficiente de absorção,  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.19)$$

No caso da elipsometria escreve-se regularmente ao índice de refração sob a forma de número complexo,  $\hat{n}$ , definido por:

$$\hat{n} = n - ik \quad (2.20)$$

Analogamente a constante dielétrica complexa pode ser definida como:

$$\hat{\epsilon} = \sqrt{\hat{\epsilon}} \quad (2.21)$$

Em que  $\hat{\varepsilon}$  é expresso por:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \hat{n}^2 \quad (2.22)$$

Onde:

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \text{ e } \varepsilon'' = 2nk \quad (2.23)$$

O feixe ao atravessar um meio com propriedades óticas diferentes do meio inicial, como observado na Figura 3.11, é refratado a um ângulo diferente do de incidência. O ângulo de refração é dado pela lei de Snell, escrita por:

$$\hat{n}_1 \sin \theta_1 = \hat{n}_2 \sin \theta_2 \quad (2.24)$$

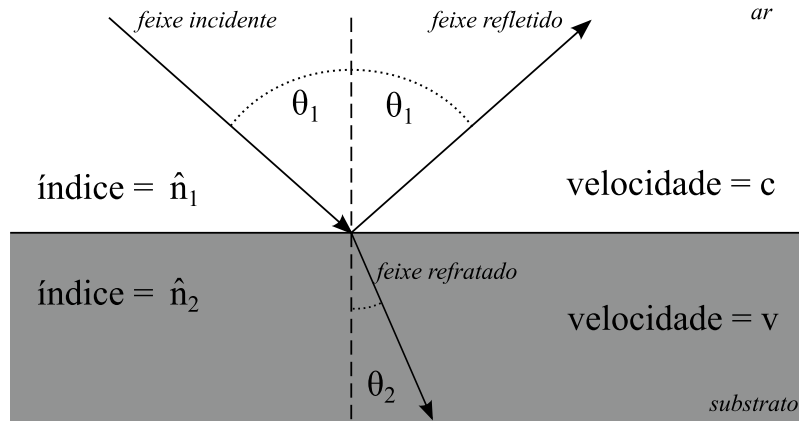


Figura 3.11 – Esquema dos fenómenos óticos resultantes da incidência de um feixe sobre um substrato, adaptado de [48].

Assumindo as condições observadas na Figura 3.11, o feixe é parcialmente refletido e transmitido na interface entre os meios 1 e 2. O coeficiente de reflexão de Fresnel, descrito por  $r$ , é a razão entre a amplitude da onda refletida a amplitude da onda incidente para uma única interface. Este coeficiente para ambas as componentes  $s$  e  $p$  é dado por:

$$r_{12}^p = \frac{\hat{n}_2 \cos \theta_1 - \hat{n}_1 \cos \theta_2}{\hat{n}_2 \cos \theta_1 + \hat{n}_1 \cos \theta_2}; r_{12}^s = \frac{\hat{n}_1 \cos \theta_1 - \hat{n}_2 \cos \theta_2}{\hat{n}_2 \cos \theta_1 + \hat{n}_1 \cos \theta_2} \quad (2.25)$$

Assim torna-se possível relacionar os valores obtidos experimentalmente a partir das razões anteriormente mencionadas da seguinte forma:

$$\rho = \frac{r^p}{r^s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (2.26)$$

No caso representado na Figura 3.12 representada abaixo em que existe uma fase de filme no topo da superfície do eletrodo. Assim sendo, utilizam-se os coeficientes de reflexão total dados por:

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^p \times r_{23}^p \exp(-j2\beta)}; R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^s \times r_{23}^s \exp(-j2\beta)} \quad (2.27)$$

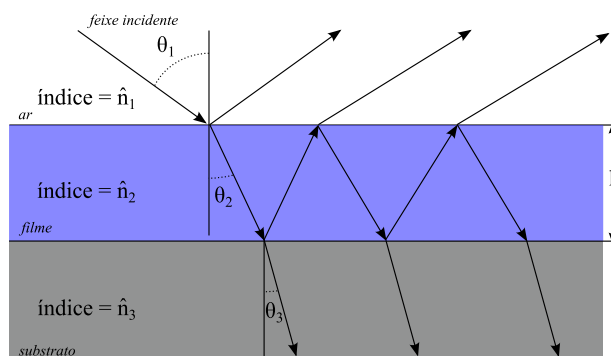


Figura 3.12 – Reflexão e refração do feixe luminoso num sistema com uma camada de filme homogênea, adaptado de [48].

A variável descrita por  $\beta$  corresponde à mudança de fase quando o feixe atravessa uma camada do sistema. Para as condições representadas acima na Figura 3.12, é escrita como:

$$\beta = 2\pi \left( \frac{l}{\lambda} \right) \hat{n}_2 \cos \theta_2 \tag{2.28}$$

Em que  $l$  corresponde à espessura do filme. Assim conclui-se que  $\Psi$  e  $\Delta$  são variáveis dependentes de três propriedades distintas,  $n$ ,  $k$  e  $l$  da fase, para além do comprimento de onda que é um parâmetro experimental.

Os ensaios elipsométricos foram realizados num elipsómetro de analisador rotativo *Sentech SE400*. Um esquema geral deste tipo de elipsómetro encontra-se na Figura 3.13. O feixe de *laser* incidente gerado possui um comprimento de onda de 632.80 nm.

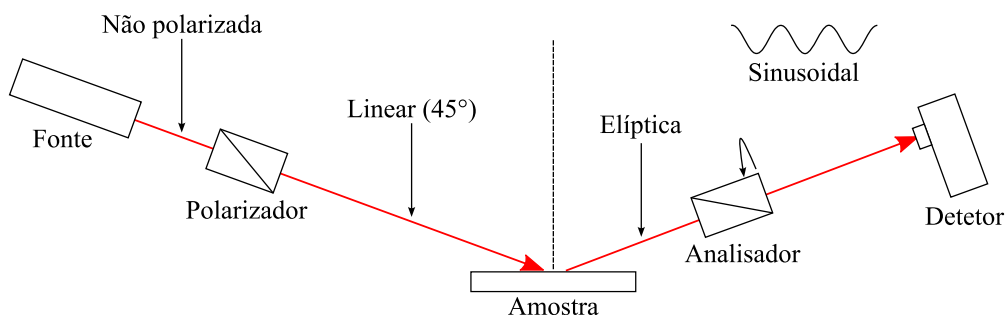


Figura 3.13 – Esquema representativo dos componentes de um elipsómetro de analisador rotativo, adaptado de [49].

As simulações dos valores de  $\Psi$  e  $\Delta$ , conforme os parâmetros óticos foram feitas com recurso a uma folha de cálculo que simula os valores com base em valores de  $n, k$  e  $l$  para 3 camadas homogêneas diferentes [50] e com recurso a um *software* desenvolvido por Luís Almeida [51].

### 3.2. Eléttodos e células

O eléctrodo de trabalho é o eléctrodo no qual ocorre a reacção sob estudo [47]. Neste trabalho, o substrato utilizado como eléctrodo de trabalho foi platina, visto que este é inerte nas janelas de potencial utilizadas ao longo deste projeto. Foram usados dois tipos de eléctrodo conforme o ensaio a ser realizado. Para todas as técnicas realizadas nesta dissertação, à exceção do EQCM, foi utilizado um eléctrodo de cabeça fabricado no laboratório. O esquema de um eléctrodo deste género encontra-se na Figura 3.14, representada abaixo:

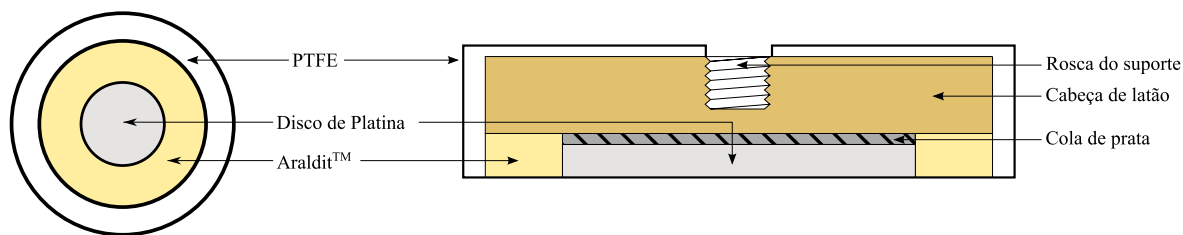


Figura 3.14 – Representação esquemática de um eletrodo de cabeça; à esquerda – vista da parte exposta do eletrodo; à direita – vista de corte (não se encontra à escala).

A superfície exposta do disco de platina inserido no suporte de PTFE consiste num círculo com um diâmetro de 0.5 cm. A cabeça do eletrodo é enroscada num suporte de eletrodo com uma junta tórica entre as duas peças de modo a impedir a entrada de eletrólito para o parafuso, mantendo as medições feitas apenas para a área exposta do eletrodo de platina. A montagem final do eletrodo de trabalho encontra-se esquematizada na Figura 3.15.

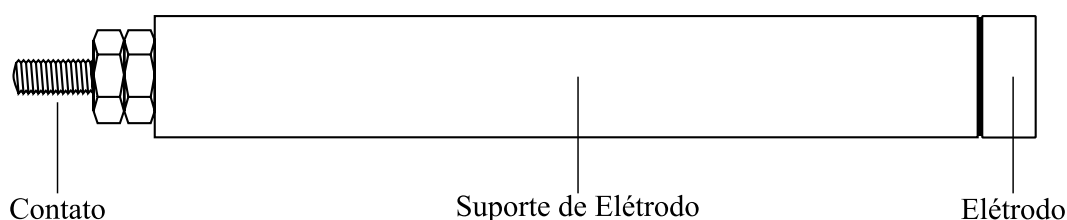


Figura 3.15 – Representação esquemática da montagem final do eletrodo de trabalho.

O eletrodo de trabalho utilizado no EQCM é formado por uma lâmina de cristal quartzo utilizada como um eletrodo ao se depositar um filme fino de material de eletrodo desejado na superfície exposta da lâmina de quartzo. A lâmina de quartzo fica então colocada entre dois eletrodos que aplicam um campo elétrico oscilante originando uma onda estacionária dentro da lâmina, resultando na sua oscilação mecânica em frequências de ressonância do cristal, as quais se encontram geralmente entre 2 e 20 MHz. O esquema deste tipo de eletrodo pode ser visto na Figura 3.16.

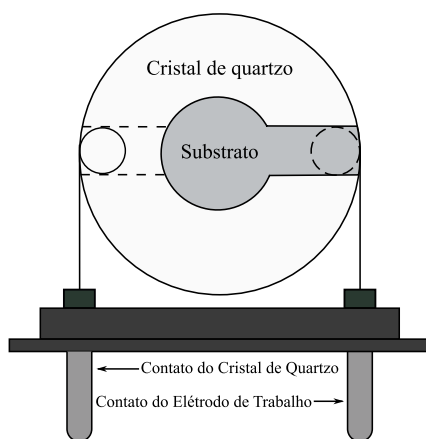


Figura 3.16 – Esquema de um eletrodo de EQCM, adaptado de [44].

Todos os potenciais medidos no eletrodo de trabalho são medidos e controlados face a um eletrodo de referência. A referência primária internacionalmente aceite em medições eletroquímicas é o eletrodo normal de hidrogénio (ENH) [47]. Contudo a montagem deste eletrodo não é conveniente de um ponto de vista experimental, pelo que são usados outros eletrodos de referência. No trabalho realizado ao longo da dissertação utilizou-se um eletrodo saturado de calomelanos (SCE) que consiste na seguinte interface:

Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl (solução aquosa saturada)

Este eletrodo possui um valor de potencial de 0.242 V vs. ENH. Um eletrodo de referência para ser considerado como adequado deve possuir várias características. Entre elas, um potencial estável ao longo do tempo e com a temperatura sem alterações causadas por pequenas perturbações no sistema como a passagem de corrente com valor baixo [36]. Outra característica importante de um eletrodo de referência é não ser polarizável evitando efeitos capacitivos que poderão originar leituras inadequadas de potencial [52]. O eletrodo utilizado foi um SCE da marca *Radiometer Analytical* modelo *REF401*. O eletrodo encontra-se esquematizado na Figura 3.17.

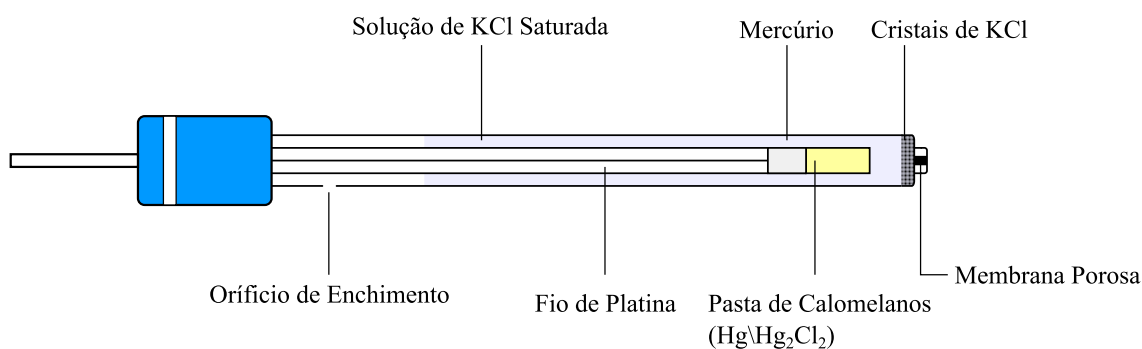


Figura 3.17 – Representação esquemática do SCE utilizado como referência.

Devido ao modo de funcionamento de uma célula de três eletrodos, que pode ser visualizado no circuito representado na Figura 3.18, como já referido anteriormente é necessário utilizar um contra eletrodo.

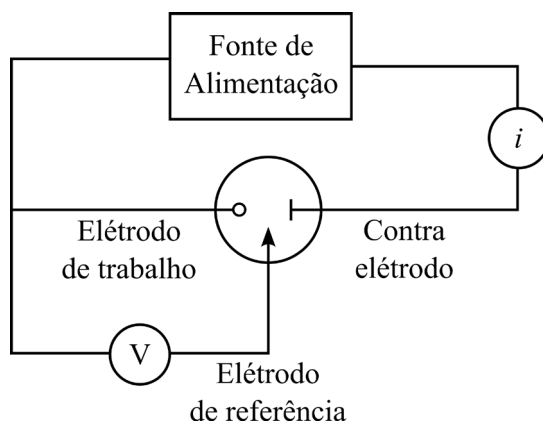


Figura 3.18 – Circuito de uma célula de três eletrodos, adaptado de [47].

Este eletrodo é utilizado para medição ou imposição de corrente no eletrodo de trabalho [47]. O material deve ser quimicamente inerte para que não se degrade no decorrer dos processos de transferência de carga. Outro fator a ter em atenção é a área superficial deste eletrodo, a qual deve ser superior à área superficial do eletrodo de trabalho de forma a não limitar a passagem de corrente. O eletrodo secundário utilizado foi uma chapa quadrada de platina com um fio de contato de cobre, sendo que a única parte imersa no eletrólito presente na célula é apenas platina. Este eletrodo encontra-se esquematizado na Figura 3.19.

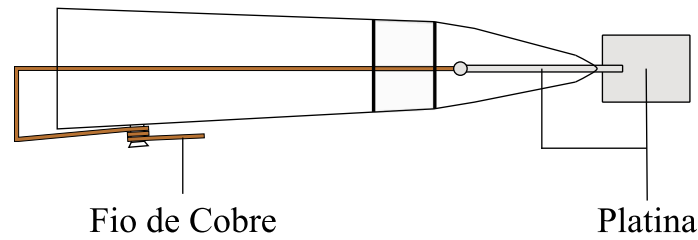


Figura 3.19 – Representação esquemática do contra elétron de platina utilizado

As células eletroquímicas utilizadas nos ensaios com exceção do EQCM e PBD foram células de vidro de dois e três compartimentos. Ambas estão representadas na Figura 3.20.

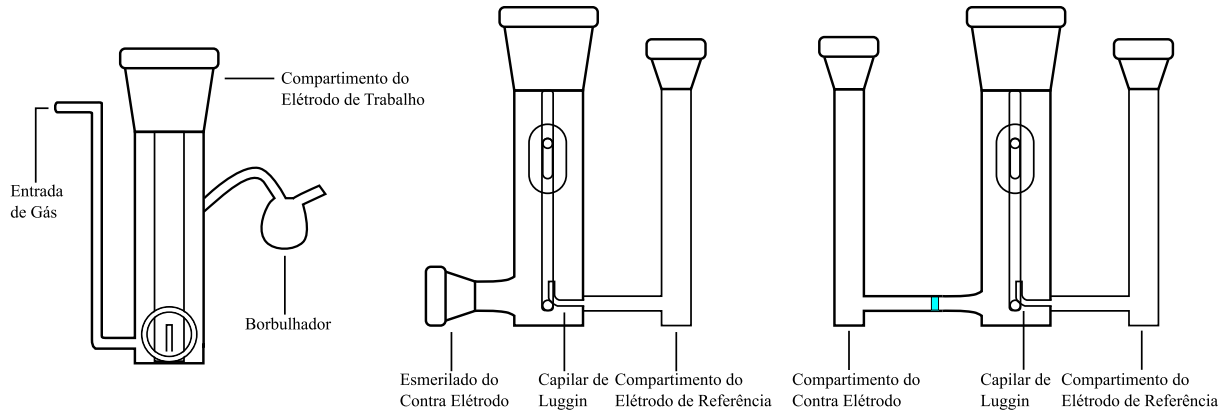


Figura 3.20 – Representação esquemática de células eletroquímicas de vidro, à esquerda - vista lateral de uma célula de dois compartimentos; ao meio - vista frontal de uma célula de dois compartimentos; à direita - vista frontal de uma célula de três compartimentos.

Nos ensaios de eletropolimerização recorreu-se à célula de dois compartimentos por esta requerer um volume menor de solução para realizar o ensaio. Os ensaios de caracterização eletroquímica foram realizados na célula de três compartimentos. A célula usada neste ensaio foi uma célula de compartimento único. A montagem experimental encontra-se na Figura 3.21.

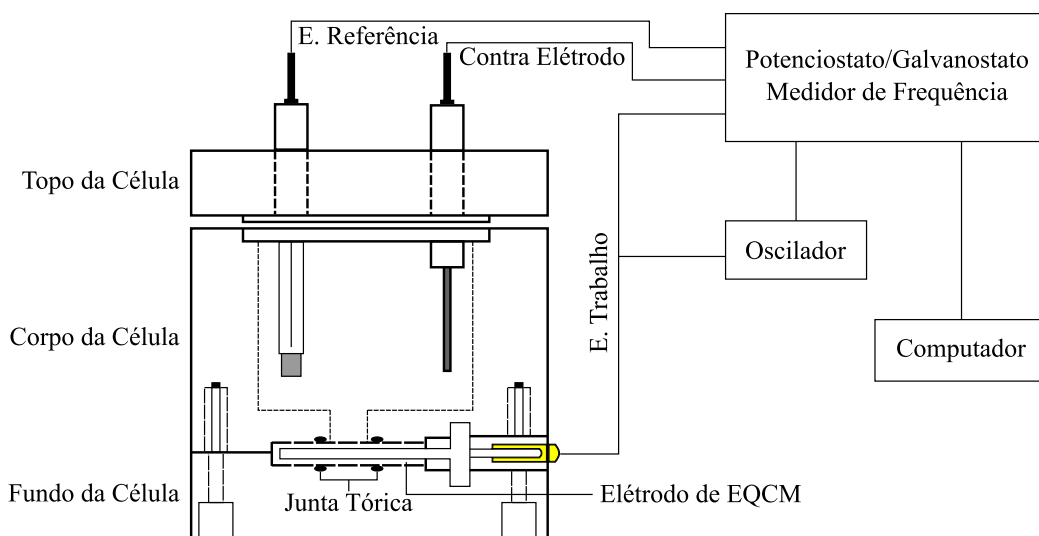


Figura 3.21 – Montagem experimental de EQCM, imagem adaptada de [45].

### 3.3. Procedimento experimental

#### 3.3.1. Reagentes e soluções preparadas

Os reagentes utilizados e as suas características relevantes encontram-se listados na Tabela 3.1, abaixo:

Tabela 3.1 – Lista de reagentes utilizados no trabalho experimental e características relevantes

Estado Físico	Nome	Fórmula Química	Nº CAS	Marca	Pureza (%)
	Água Milli-Q®	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	Millipore	Ver nota <sup>1</sup>
Líquido	Acetonitrilo Extrasseco	CH <sub>3</sub> CN	75-05-8	Acros Organics	99.9
	3,4-Etilenodioxítiofeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	126213-50-1	Acros Organics	99.0
Sólido	Perclorato de Lítio	LiClO <sub>4</sub>	7791-03-9	Fluka AG	>98.0
	Perclorato de Magnésio	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10034-81-8	Fluka AG	≥99.0
	Sulfato de Dextran de Sódio	(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>14</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	9011-18-1	Alfa Aesar	≤100.0

A solução de monómero preparada consistiu numa solução aquosa de 0.01 M de EDOT e 0.1 M de DS, a concentração mais elevada do polianião tem como propósito assegurar a dopagem completa do polímero na sua eletrossíntese. Foi necessário agitar a solução durante um mínimo de seis horas devido ao EDOT ser quase insolúvel em água. De forma similar ao PSS [53], o DS faz com que se forme uma dispersão que pode ser usada como solução monomérica. Quanto ao eletrólito de suporte para a caracterização eletroquímica foram preparadas soluções separadas de perclorato de lítio e perclorato de magnésio com uma concentração de 0.1 M. O solvente usado para todas as soluções para caracterização eletroquímica foi acetonitrilo extrasseco.

#### 3.3.2. Preparação de eléctrodos

Antes de se realizarem os ensaios eletroquímicos é necessário preparar os eléctrodos de modo a garantir a reprodutibilidade de ensaios e a ausência de contaminações. A preparação do contra eléctrodo consiste em aquecer o mesmo com um maçarico de propano até que este fique incandescente e que a sua superfície fique limpa, livre de resíduos orgânicos e/ou de sais. O eléctrodo de trabalho de disco foi polido com uma suspensão de alumina (grão de 0.3 µm) em água destilada num pano de polimento da marca *Buehler*, limpo posteriormente com água e etanol. O eléctrodo de EQCM dada a sua fragilidade foi limpo numa câmara de plasma de marca *Diener Eletronic* modelo *Zepto*, durante 3 minutos sob atmosfera normal a uma pressão de cerca 0.4 mbar, com a fonte de plasma à potência máxima. Foram medidos os parâmetros óticos do eléctrodo através de elipsometria de forma a confirmar se a superfície se encontrava em condições de ser utilizada.

<sup>1</sup> A água utilizada ao longo do trabalho experimental foi purificada através de um sistema Millipore Milli-Q® Gradient A10®, após purificação esta apresenta uma resistividade de 18.2 MΩ/cm.



# Capítulo 4

Apresentação e discussão  
de resultados



## 4. Apresentação e discussão de resultados

### 4.1. Síntese potenciodinâmica do PEDOT:DS

Foi feita uma síntese potenciodinâmica de modo a avaliar os aspetos globais da eletropolimerização de PEDOT na presença do polianião DS. Este tipo de ensaio permite retirar os valores de potencial aos quais ocorrem a oxidação do monómero e os processos redox do polímero formado, assim como as correntes envolvidas. Desta forma é possível selecionar as condições de síntese do polímero de forma precisa. A janela de potencial de -0.80 a 1.00 V foi escolhida tendo por base o trabalho experimental realizado por Santos [30] na síntese de PEDOT:PSS. O limite de potencial anódico foi alterado para um valor superior de 1.00 V, uma vez que o potencial de oxidação para o EDOT com o polianião DS é superior ao registado com PSS [54]. A velocidade de varrimento escolhida foi 20 mV/s, pois, permite que haja a formação de um filme polimérico de forma lenta, evitando que o processo de eletropolimerização seja eventualmente limitado pela difusão de monómero para o elétrodo, dando tempo para que os radicais formados originem segmentos poliméricos e que estes sejam depositados sobre o substrato. O voltamograma cíclico obtido para a síntese encontra-se representado na Figura 4.1.

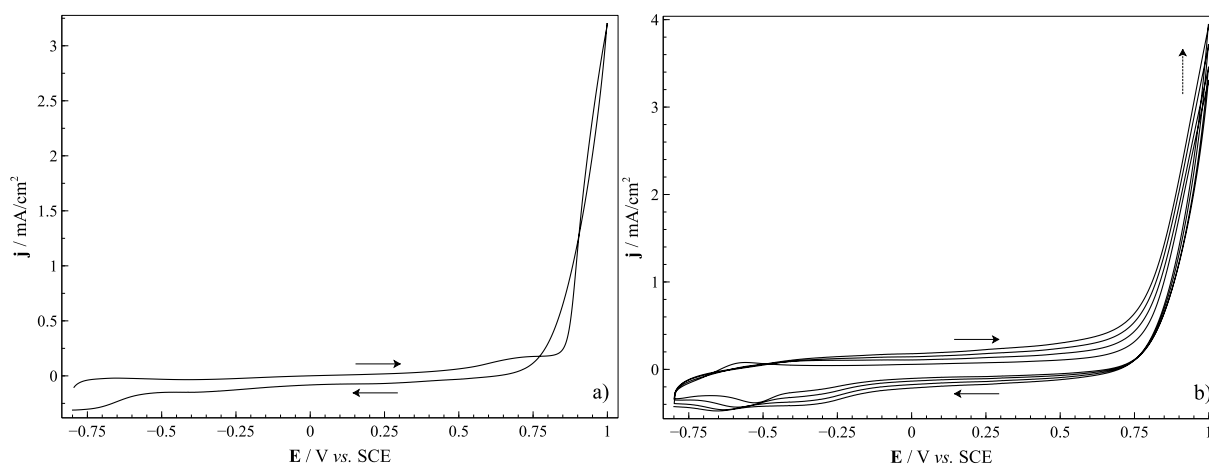


Figura 4.1 – Voltamograma cíclico correspondente à síntese potenciodinâmica de PEDOT:DS com  $v = 20$  mV/s,  $E_{\min} = -0.80$  V a  $E_{\max} = 1.00$  V; a) 1ª ciclo, b) ciclos 2 a 5.

Na Figura 4.1 a), observa-se um aumento significativo de corrente, a cerca de 0.85 V, correspondente à oxidação do monómero, sendo formados radicais catião. No segmento de redução é possível observar uma banda de redução que começa aproximadamente a -0.35 V, resultante da redução da nova fase de filme formada no elétrodo. No segundo ciclo, na Figura 4.1 b), desenvolve-se um pico de oxidação a -0.60 V, resultante da nova fase formada. A oxidação do monómero dá-se a um valor de potencial menor que no primeiro ciclo de varrimento de potencial, a cerca de 0.70 V, sendo este o comportamento esperado para a eletropolimerização. No varrimento catódico é possível observar uma banda de redução a -0.40 V, contudo, como existe mais material polimérico no substrato face ao ciclo anterior, denota-se um pico a -0.50 V, correspondente à redução do PEDOT:DS. É ainda possível notar para os restantes ciclos de varrimento de potencial a diminuição do valor de potencial para o pico referido.

Adicionalmente, na Figura 4.1 a), é possível observar um cruzamento das linhas voltamétricas. Este fenómeno é característico da nucleação do filme polimérico formado sobre o substrato. Este comportamento é análogo à nucleação ocorrente em deposições metálicas [55], sendo justificado pelo valor de sobrepotencial ser mais elevado para a oxidação do monómero pelo substrato comparativamente à oxidação do mesmo pela nova fase formada sobre o elétrodo [56].

## 4.2. Filmes sintetizados por via potenciostática

### 4.2.1. Influência do potencial de síntese

Determinada a janela de potencial adequada para a síntese do filme polimérico, realizou-se o estudo do efeito do potencial de formação do filme. Foram escolhidos os valores de potencial de 0.85 e 0.90 V devido à corrente de síntese a 0.90 V ser o dobro face a 0.85 V, com valores a 0.60 e 0.30 mA/cm<sup>2</sup>, respetivamente, como se observa no voltamograma cíclico da Figura 4.1 a). De modo a obter filmes com uma carga de síntese similar, o tempo do pulso de potencial aplicado a 0.90 V foi metade face ao pulso de 0.85 V, obtendo-se filmes com espessuras comparáveis. Os resultados encontram-se na Figura 4.2.

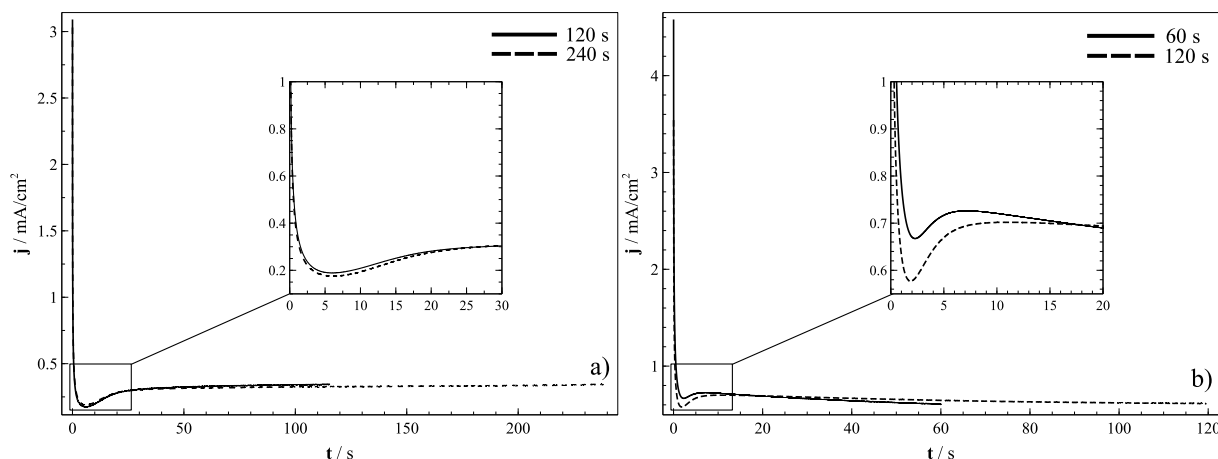


Figura 4.2 – Cronoamperogramas registados durante a síntese potenciostática de filmes de PEDOT:DS a) a 0.85 V durante 120 e 240 segundos, b) a 0.90 V durante 60 e 120 segundos.

Para ambos os crescimentos a 0.85 V na Figura 4.2 a) é observada uma queda de corrente atribuível à carga da dupla camada. De seguida, verifica-se um mínimo de corrente aos 6 segundos. Este corresponde a fenómenos de nucleação sobre o substrato, tendo sido este comportamento observado anteriormente por Hillman e Mallen para a síntese de politiofenos por via potenciostática [57]. Durante o resto do crescimento observa-se a tendência da estabilização dos valores de corrente com o decorrer do ensaio, sendo a sua variação menos significativa. Os crescimentos a 0.90 V na Figura 4.2 b) seguem o mesmo comportamento.

Existem duas diferenças observáveis entre os dois potenciais de síntese. A primeira encontra-se na velocidade da nucleação, que para o potencial mais elevado decorre num intervalo de tempo menor, sendo que para a síntese a 0.85 V este processo ocorre em cerca de 15 segundos enquanto para a síntese a 0.90 V esta tem lugar em apenas cerca de 7 segundos. A outra diferença encontra-se na corrente de estabilização, que para o potencial mais baixo a corrente aumenta ligeiramente ao longo da síntese, ao passo que para o potencial mais elevado acontece o oposto. Este facto evidencia que o material formado a potenciais mais elevados apresenta maior resistência elétrica, ao passo que o crescimento mais lento leva à formação de segmentos poliméricos mais ordenados, com menos ramificações, e, portanto, mais condutores. Assumindo que toda a carga aplicada na síntese gera polímero no elétrodo, é possível considerar que os filmes sintetizados são comparáveis no que diz respeito à espessura e quantidade de material depositado visto que os valores de densidade de carga obtidos são similares. Posto isto, os valores de densidade de carga de síntese<sup>2</sup> ( $Q_s$ ) obtidos são similares para as condições referidas encontram-se na Tabela 4.1.

<sup>2</sup> Os valores de densidade de carga foram calculados através dos cronoamperogramas de síntese.

Tabela 4.1 – Densidade de carga de síntese para o PEDOT:DS preparado por via potenciostática a 0.85 e 0.90 V vs. SCE, como representado na Figura 4.2.

Potencial [V vs. SCE]	Tempo de Crescimento [s]	Densidade de Carga [mC/cm <sup>2</sup> ]
0.85	120	40.07
	240	77.10
0.90	60	40.46
	120	77.93

A caracterização eletroquímica dos filmes foi realizada com recurso a voltametria cíclica, utilizando como eletrólito de suporte soluções de LiClO<sub>4</sub> e Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> em acetonitrilo preparadas como descrito no capítulo anterior. Após uma descarga a -0.90 V durante 120 segundos, são efetuados 31 ciclos para que o filme fique estabilizado para os diferentes meios. Os voltamogramas da Figura 4.3 para o filme sintetizado a 0.85 V durante 240 segundos mostram a estabilização do filme polimérico com a alteração dos vários eletrólitos. A sequência de caracterização feita foi:

- 31 ciclos de -0.90 a 0.80 V vs. SCE com  $\nu = 50$  mV/s, em LiClO<sub>4</sub> 0.1M em acetonitrilo;
- 31 ciclos de -0.90 a 0.80 V vs. SCE com  $\nu = 50$  mV/s, em Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.1M em acetonitrilo;
- 31 ciclos de -0.90 a 0.80 V vs. SCE com  $\nu = 50$  mV/s, em LiClO<sub>4</sub> 0.1M em acetonitrilo.

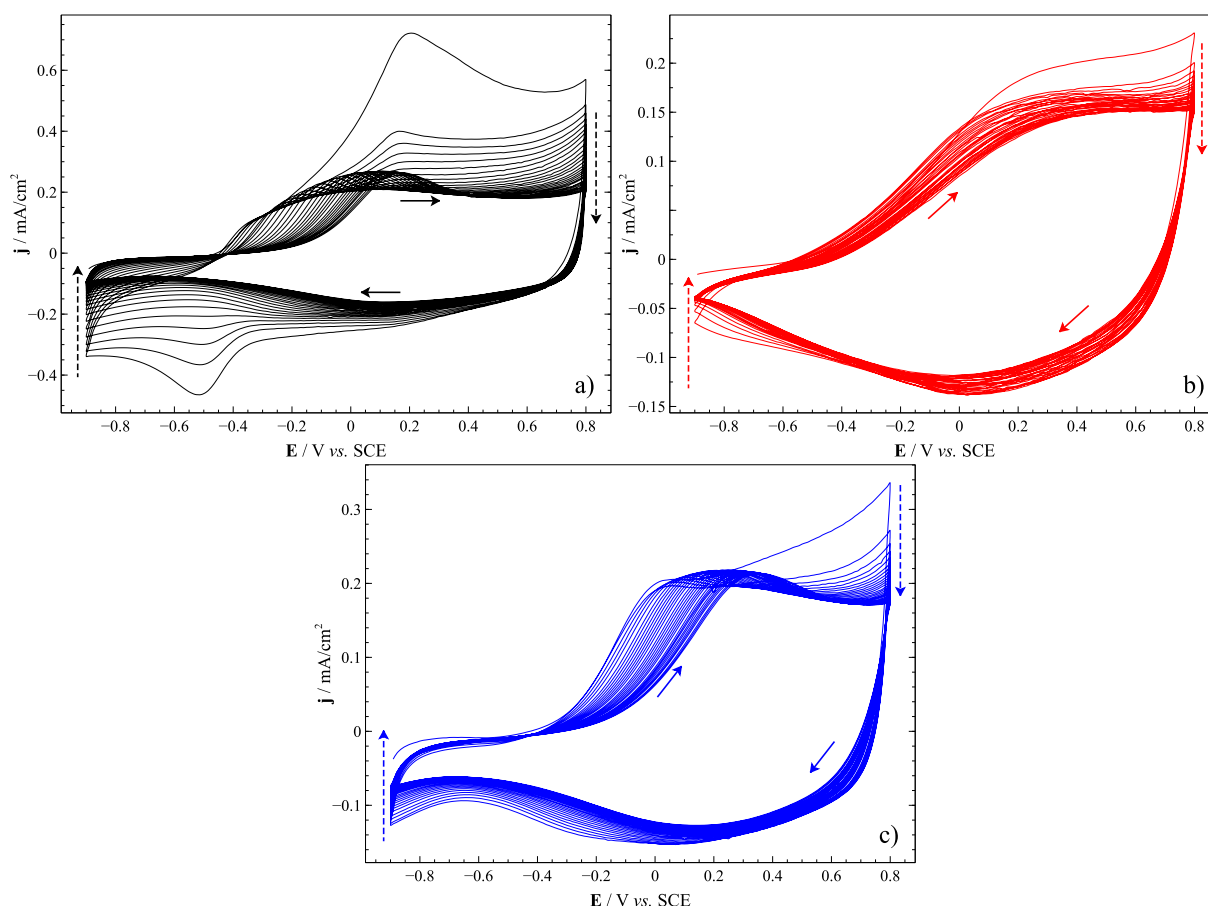


Figura 4.3 – Voltamogramas cíclicos a  $\nu = 50$  mV/s de  $E_{\min} = -0.90$  V a  $E_{\max} = 0.80$  V de PEDOT:DS ( $E_g = 0.85$  V vs. SCE,  $t_g = 240$  s) em a) LiClO<sub>4</sub> (1ª sequência); b) Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; c) LiClO<sub>4</sub> (2ª sequência).

Este processamento sobre os elétrodos modificados tem como fim realizar a permuta de solvente e eletrólito do meio em estudo com o existente no seio da matriz polimérica provenientes do meio

eletrolítico ao qual o mesmo esteve exposto (na síntese ou caracterização). O número de ciclos efetuados resulta de uma otimização prévia da estabilização dos eletrodos modificados. A ordem da sequência tem como objetivo o estudo do sistema em  $\text{LiClO}_4$  que é mais estudado para polímeros condutores baseados em PEDOT. Seguidamente o  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  como ião alvo para estudo. O último passo da sequência permite analisar qualquer modificação que possa ocorrer no filme polímero resultante da exposição a  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . Para todos os meios, o primeiro ciclo do voltamograma é caracterizado por possuir uma resposta de corrente consideravelmente elevada face aos restantes ciclos. À medida que o filme é sujeito aos varrimentos de potencial a sua densidade de corrente diminui até atingir um valor estável. A conversão redox do filme é acompanhada pela dilatação e contração do mesmo levando à incorporação e expulsão de solvente de e para o seio do filme. Este comportamento mecânico é também observado para outros polímeros eletronicamente condutores [58,59]. No caso da primeira sequência em  $\text{LiClO}_4$ , a água presente no filme, proveniente da síntese, é trocada pelo solvente orgânico do eletrólito de suporte. O volume de água trocado pode ser considerado desprezável face ao volume de acetonitrilo, sem consequências para a concentração e estabilidade do eletrólito. O mesmo pode ser afirmado para o caso da troca de  $\text{LiClO}_4$  para  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  e vice-versa. De modo a estudar os processos de conversão redox do PEDOT:DS para os diferentes meios em pormenor, foi isolado o último ciclo das sequências anteriores, dado este ser representativo do filme estabilizado. nas Figuras 4.4 e 4.5.

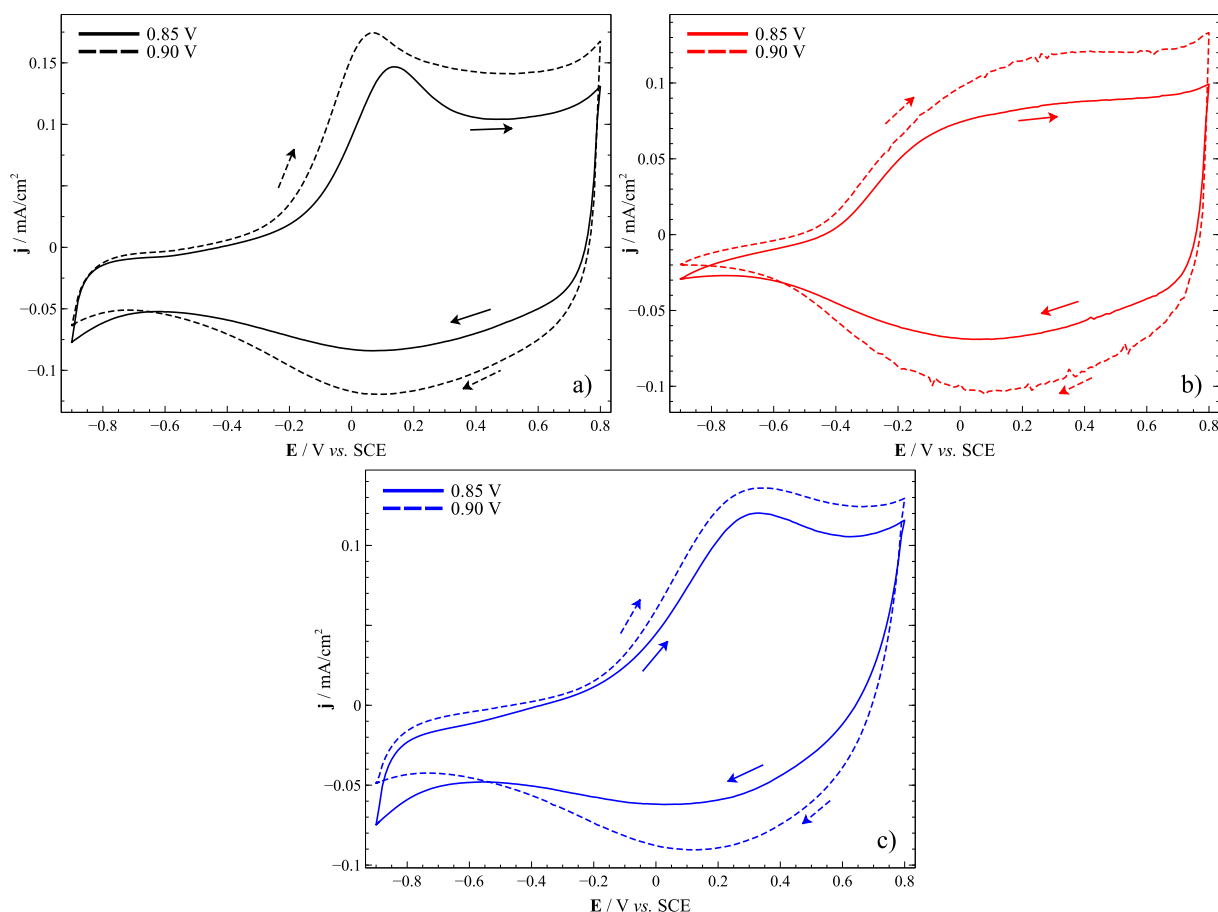


Figura 4.4 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a  $\nu = 50 \text{ mV/s}$  de  $-0.90 \text{ V}$  a  $0.80 \text{ V}$  de PEDOT:DS  $E_g$  ( $Q_g \approx 40 \text{ mC/cm}^2$ ) em: a)  $\text{LiClO}_4$   $0.10 \text{ M}$  (1ª Sequência); b)  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$   $0.10 \text{ M}$  c)  $\text{LiClO}_4$   $0.10 \text{ M}$  (2ª Sequência).

Na Figura 4.4 a) relativa à primeira sequência de varrimentos de potencial em  $\text{LiClO}_4$ , observa-se que o filme inicia o processo de oxidação aos  $-0.20 \text{ V}$ , atingindo o seu pico aos  $0.20 \text{ V}$ . Após este pico a corrente mantém-se estável até ser atingido o limite anódico. Com a inversão do sentido de varrimento de potencial, entra no processo de redução, relevado por uma banda de redução que atinge o valor de

corrente mínimo aos 0.10 V. No ensaio em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , na Figura 4.4 b), nota-se que a oxidação do filme ocorre a um potencial mais negativo, a cerca de -0.40 V, e o pico de oxidação deixa de ser observável. Outro ponto a notar acerca da oxidação é a corrente ser menor face à do meio anterior. Com a inversão do sentido de varrimento de potencial, dá-se a redução do PEDOT:DS, de modo similar à ocorrente na Figura 4.4 a). Passando à última parte da sequência para o 2º conjunto de voltamogramas efetuados em  $\text{LiClO}_4$  na Figura 4.4 c), volta-se a observar o início da oxidação do filme aos -0.10 V, no entanto, o pico de oxidação previamente observado na Figura 4.4 a) encontra-se a um potencial mais anódico, aos 0.40 V. No varrimento catódico a redução do filme decorre de forma análoga à da primeira sequência em  $\text{LiClO}_4$  com valores similares.

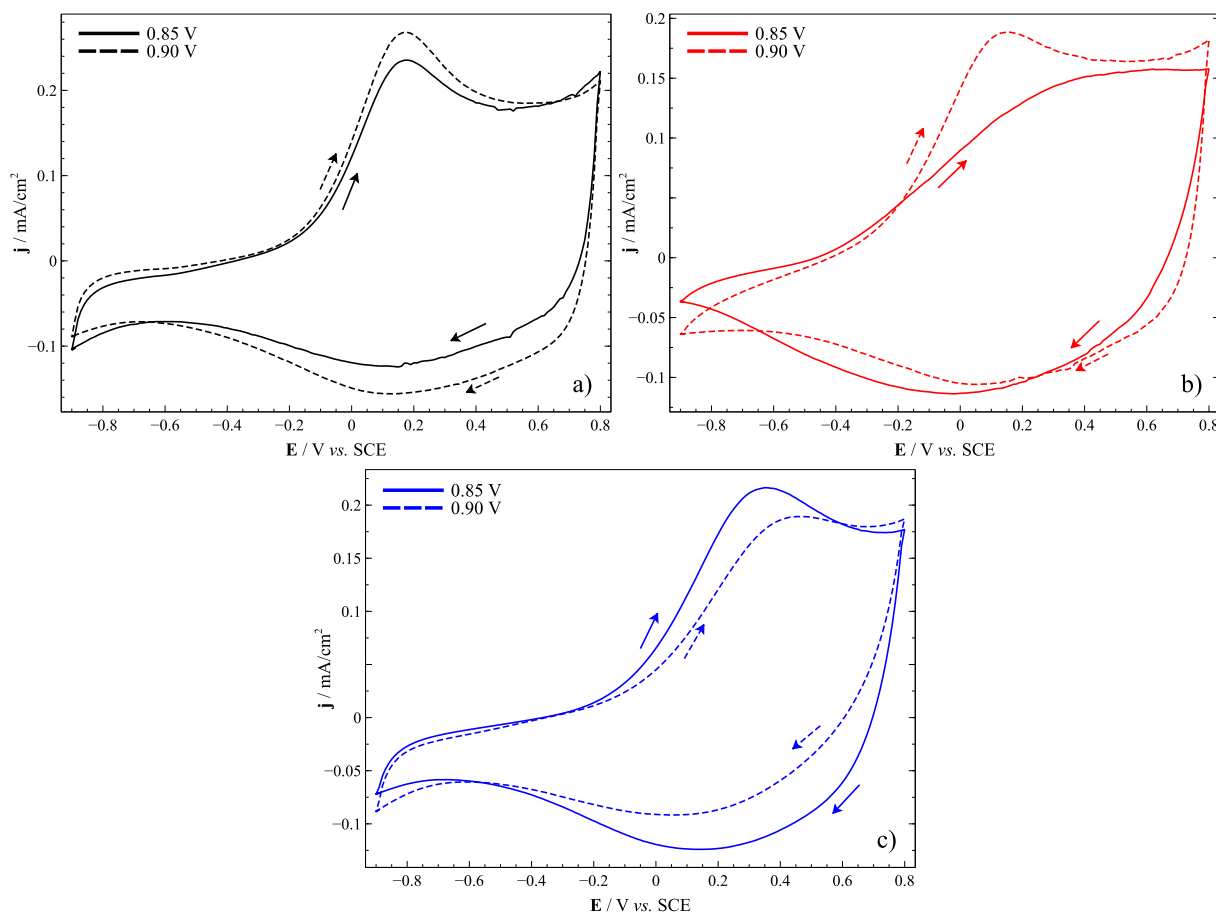


Figura 4.5 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a  $v = 50 \text{ mV/s}$  de -0.90 V a 0.80 V de PEDOT:DS  $E_g$  ( $Q_g \approx 77 \text{ mC/cm}^2$ ) em: a)  $\text{LiClO}_4$  0.10 M (1ª Sequência); b)  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  0.10 M c)  $\text{LiClO}_4$  0.10 M (2ª Sequência).

Os voltamogramas na Figura 4.5 demonstram o mesmo comportamento eletroquímico, isto é, as bandas resultantes dos processos redox do PEDOT:DS sintetizado com uma densidade de carga superior são similares às observadas anteriormente na Figura 4.4 para o filme sintetizado com carga inferior. Comparando os voltamogramas das Figuras 4.4 e 4.5 conclui-se que o efeito do potencial de síntese pode ser considerado desprezável, visto existirem apenas diferenças mínimas para os valores de densidade de corrente obtidos e para os picos de potencial correspondentes. Esta dissemelhança pode ser justificada devido às diferenças de carga de síntese e à temperatura do sistema. No entanto, denota-se que, à exceção dos voltamogramas da Figura 4.5 c), o filme gerado com um valor de potencial superior é mais eletroativo, quando se espera que seja mais resistivo como se deduz pelo transiente de corrente de crescimento, da Figura 4.2. Isto indica que na síntese a potenciais mais baixos poderá haver uma perda considerável de oligómeros para o seio da solução, o que significa que o rendimento de deposição é tão eficaz quanto maior o potencial aplicado, através do aumento da cinética reacional (corrente

elétrica), ao não dar tempo suficiente para que os oligómeros se afastem da interface antes de atingirem o tamanho crítico que os leva a precipitar no eletrodo. Assim, a quantidade de material eletroativo depositado ao fim da síntese será superior ao potencial de síntese mais elevado, apesar da carga gasta na oxidação do monómero ser similar.

#### 4.2.2. Estudo dos processos de transporte de massa

O estudo da evolução do crescimento do filme foi feito com o auxílio da técnica de EQCM com o intuito de quantificar a quantidade de material polimérico depositado no substrato. A mesma técnica foi empregue para interpretar os fenómenos de transferência de massa resultantes dos processos redox que ocorrem filme polimérico. O cronoamperograma da síntese de um filme efetuada com um pulso de 120 segundos a 0.90 V acompanhado pela medida eletromicrogravimétrica encontra-se na Figura 4.6. Os resultados para as síntese de 30 e 60 segundos encontram-se em anexo nas Figura 7.1 e Figura 7.2.

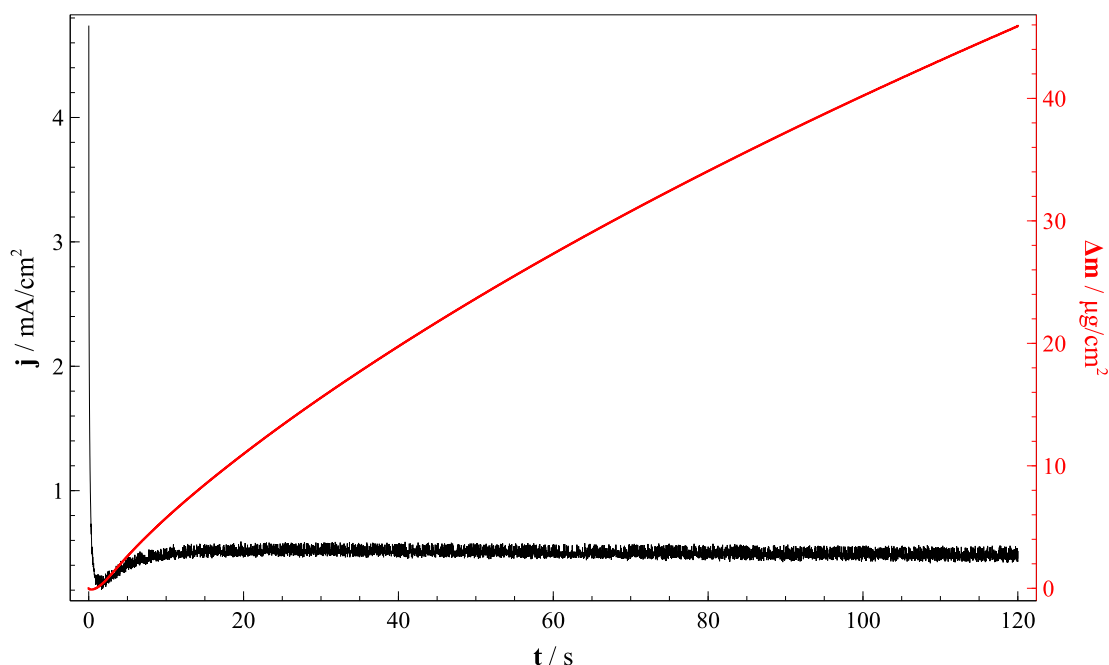


Figura 4.6 – Cronoamperograma da síntese de PEDOT:DS por via potenciostática a 0.90 V durante 120 segundos acompanhado de EQCM,  $Q_g = 58.97 \text{ mC/cm}^2$ .

Na Figura 4.6 verifica-se que o início da polimerização ocorre lentamente. Após a nucleação sobre o eletrodo, denota-se um aumento da variação de massa que se mantém até ao fim da síntese, indicando que o filme foi sintetizado de forma uniforme e homogénea. Assumindo que o filme é mecanicamente rígido, foi empregue a equação de Sauerbrey (2.17). Por sua vez, os valores de massa para as sínteses encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores de densidade de carga e variação de massa no eletrodo para a síntese de PEDOT:DS acompanhada por EQCM

Tempo do pulso [s]	Densidade de Carga [mC/cm <sup>2</sup> ]	Massa depositada [μg/cm <sup>2</sup> ]
30	16.02	15.56
60	33.72	27.31
120	58.97	45.90

Seguidamente à síntese foram realizados ensaios de caracterização utilizando a sequência de eletrólitos de suporte previamente definida. A Figura 4.7 apresenta a variação de massa para a totalidade dos 31 ciclos para a primeira sequência de varrimentos de potencial em LiClO<sub>4</sub>. As caracterizações em Mg(ClO<sub>4</sub>) e LiClO<sub>4</sub> pela segunda vez, para o mesmo filme, encontram-se presentes em anexo nas Figura 7.3 e Figura 7.4.

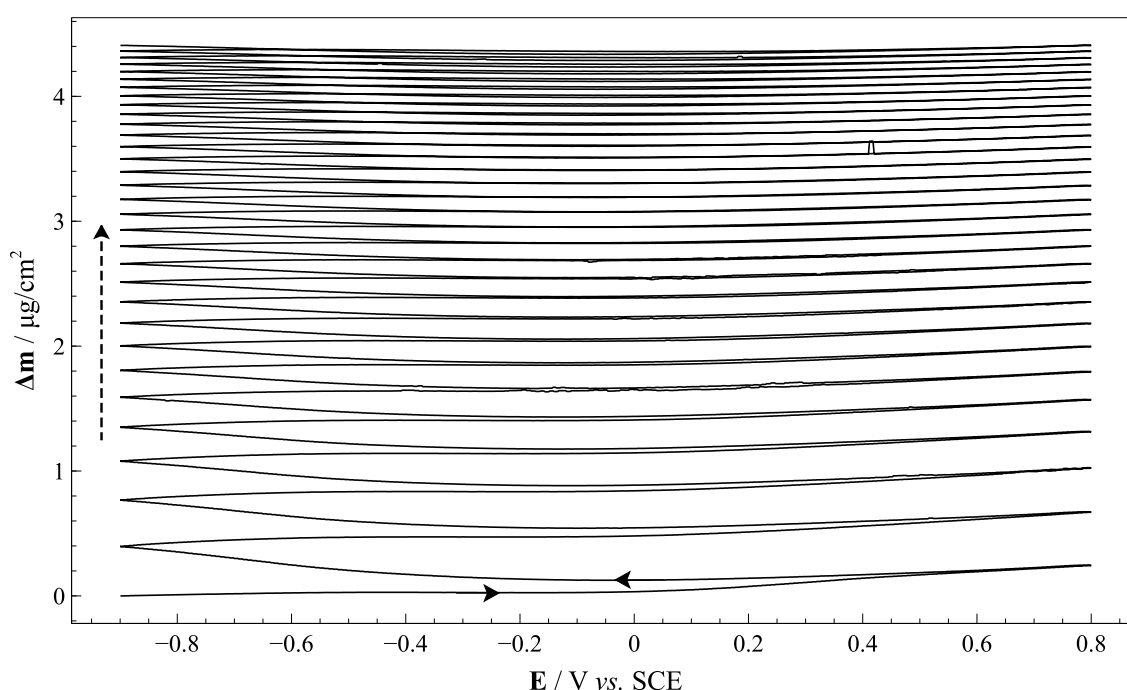


Figura 4.7 – Variação de massa obtida para 31 varrimentos de potencial a  $v = 50$  mV/s de -0.90 a 0.80 V para o eletrodo modificado com PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 30$  s), em LiClO<sub>4</sub> (1ª Sequência).

Face aos ciclos iniciais os últimos apresentam uma variação de massa significativamente menor. Esta diferença deve-se à incorporação de solvente orgânico na matriz polimérica, substituindo as moléculas de água por acetonitrilo. O aumento de massa deve-se ao facto de acetonitrilo possuir uma massa molecular mais elevada que água. Os voltamogramas de caracterização acompanhados pela variação de massa para a primeira sequência de varrimentos de potencial em LiClO<sub>4</sub> com as diferentes espessuras de filme, encontram-se nas Figuras 4.8 e 4.9.

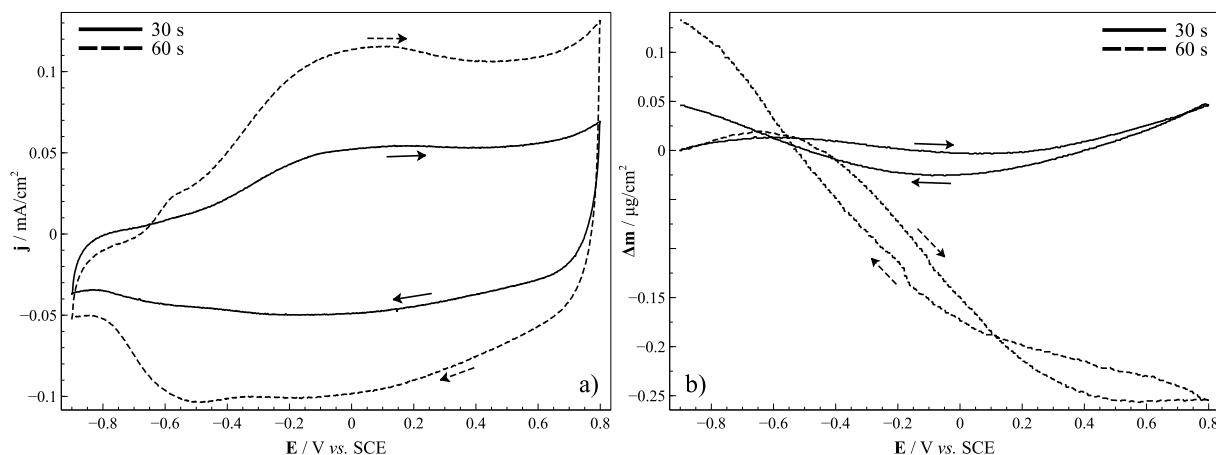


Figura 4.8 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 30$  e  $60$  s) a  $v = 50$  mV/s de  $-0.90$  a  $0.80$  V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em  $\text{LiClO}_4$  (1ª Sequência).

Nos voltamogramas obtidos os filmes sintetizados com pulsos de potencial de 30 e 60 segundos, é possível observar um decréscimo de massa no eletrodo a partir dos  $-0.50$  V com o início da oxidação do PEDOT:DS. Para o filme crescido durante 30 segundos existe uma inflexão da variação de massa aos  $0.22$  V indicando um aumento da mesma até ao final do varrimento anódico. No começo do varrimento catódico a variação de massa diminui até aos  $0.10$  V correspondente aproximadamente ao pico de potencial de redução, até ao final do ciclo denota-se uma subida de massa. O comportamento observado para os filmes é particular visto ocorrer um acréscimo de massa em ambos os extremos das janelas de potencial, fenómeno mais notável para o filme crescido durante 30 segundos. Assim, é possível admitir a possibilidade de tanto o catião como o anião estarem envolvidos no processo redox do polímero, estando o fluxo dominante dependente do potencial de eletrodo. Assim, é possível que, o anião seja a espécie principal envolvida para a gama de potencial anódica, sendo este incorporado em oxidação e expulso em redução, e o catião na gama catódica de potencial, sendo incorporado na redução e expulso na oxidação. É importante notar que esta interpretação feita não integra o fluxo de solvente; com efeito, semelhante a outros polímeros condutores, espera-se que a baixa carga de crescimento origine filmes muito compactos em que a permuta de solvente resultante da expansão e contração do filme não seja muito significativa.

Para o filme de 60 segundos, com o aumento da corrente anódica, o valor de massa sobre o eletrodo diminui até aos  $0.50$  V. A partir deste potencial o valor de variação de massa estabiliza até ao limite anódico não existindo uma mudança notável para o mesmo. Com a inversão do sentido de varrimento do potencial, a variação de massa aumenta até ao limite catódico. O comportamento observado para o filme de 60 segundos leva à indicação que esteja possivelmente a ocorrer a expulsão de catião e/ou de solvente durante a sua oxidação. Este fenómeno foi também observado por Gao e Perrot [60] para um sistema similar com filmes de polipirrolo dopados com dodecil sulfato de sódio.

O resultado para o filme sintetizado com um pulso de potencial de 120 segundos está apresentado na Figura 4.9.

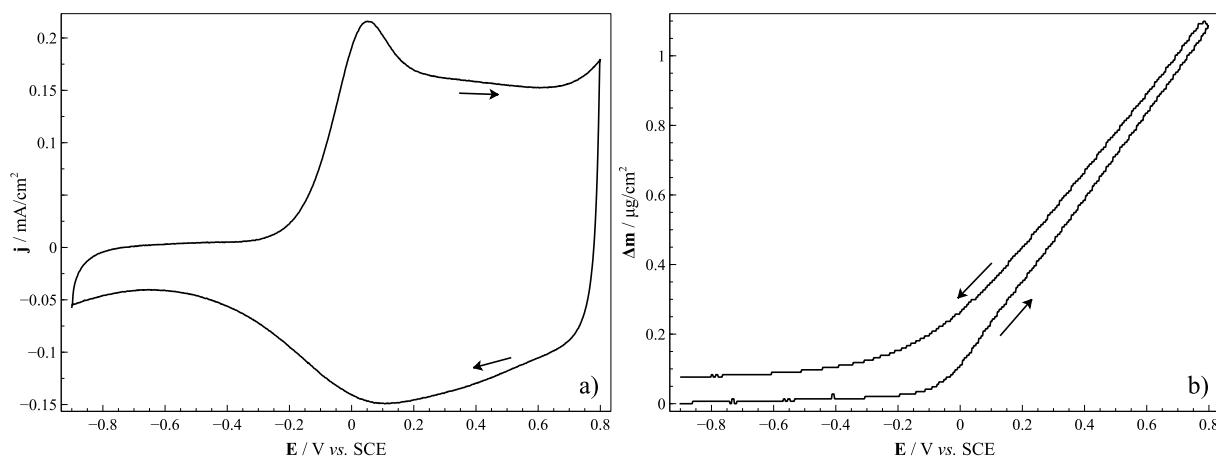


Figura 4.9 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 120$  s) a  $v = 50$  mV/s de -0.90 a 0.80 V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em  $\text{LiClO}_4$  (1ª Sequência).

O comportamento observado é o oposto face aos anteriores. Isto deve-se ao facto de existir mais material no eléctrodo modificado, logo deverá possuir uma espessura superior, o que confere uma morfologia diferente dos filmes mais finos. Um estudo realizado por Patra em 2008 [61] para filmes de PEDOT, demonstra que uma corrente de síntese maior resulta no aumento da porosidade do filme depositado. É de notar, como mencionado no capítulo anterior, a técnica de EQCM não permite fazer a distinção entre os fluxos iónicos e de solvente, sendo que este último pode mascarar o fluxo iónico durante a conversão redox. Tendo em conta o aumento da amplitude da variação de massa registada face aos resultados anteriores, é possível que o fluxo de solvente seja o processo dominante, ocultando a participação iónica envolvida na compensação de carga.

Passando aos resultados obtidos para o varrimento de potencial em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , na Figura 4.10, é possível observar uma diferença no comportamento nos fluxos de massa do PEDOT:DS face ao comportamento em  $\text{LiClO}_4$ .

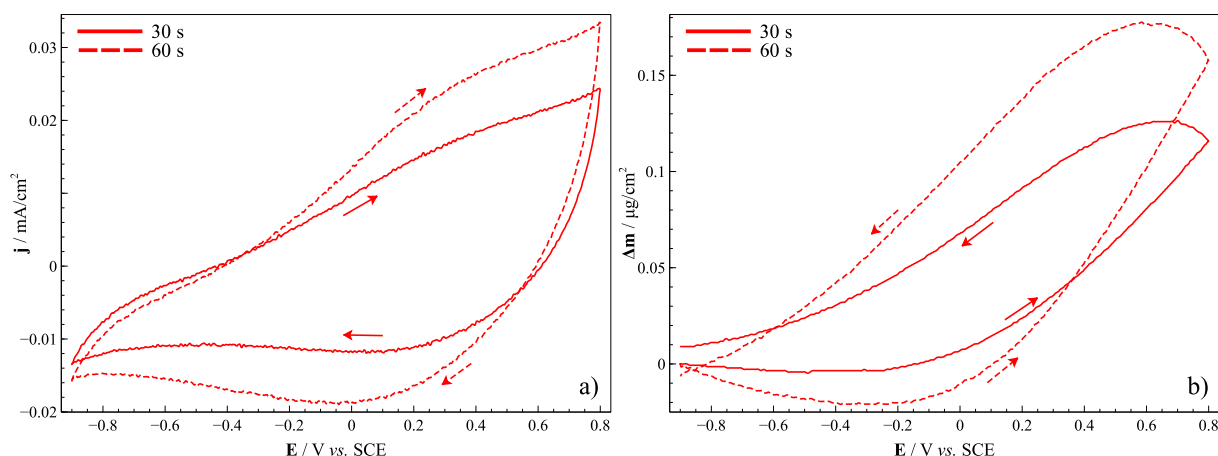


Figura 4.10 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 30$  e 60 s) a  $v = 50$  mV/s de -0.90 a 0.80 V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ .

Para este eletrólito dos -0.90 aos -0.42 V, denota-se um ligeiro decréscimo de variação de massa, justificado pelo filme se encontrar em processo de redução. A partir deste valor inicia-se o processo de oxidação do filme, contudo, só a partir dos -0.20 V é que se verifica um fluxo constante até o varrimento

atingir o limite anódico. Com a inversão do varrimento ocorre uma queda de abrupta corrente, porém, a redução do filme só é iniciada aos 0.60 V, o que é confirmado por uma variação positiva do fluxo de massa total dos 0.80 até aos 0.60 V. Posteriormente ao último valor de potencial, observa-se então uma diminuição de massa até ao final do varrimento catódico. Posto isto o comportamento verificado é característico de uma possível entrada de anião durante oxidação do filme e a sua saída durante a redução, ao contrário do que se verifica com o  $\text{LiClO}_4$ , nomeadamente nos filmes mais finos, em que ambos os iões participam no processo de compensação de carga caracterizado por aumentos de massa nos extremos da janela de potencial estudada, Figura 4.8. Assim para este caso é possível afirmar que a participação de um ião bivalente será inibida ou mesmo inexistente. A principal influência da espessura, encontra-se na deslocação de massa originada pelos processos redox que ocorrem no filme polimérico. Em comparação com o filme sintetizado aplicando um pulso de 60 segundos, há um fluxo de massa cerca de 3.5 vezes superior para o filme sintetizado com um pulso de 120 segundos como se pode verificar na Figura 4.11, evidenciando a contribuição maioritária do fluxo de solvente.

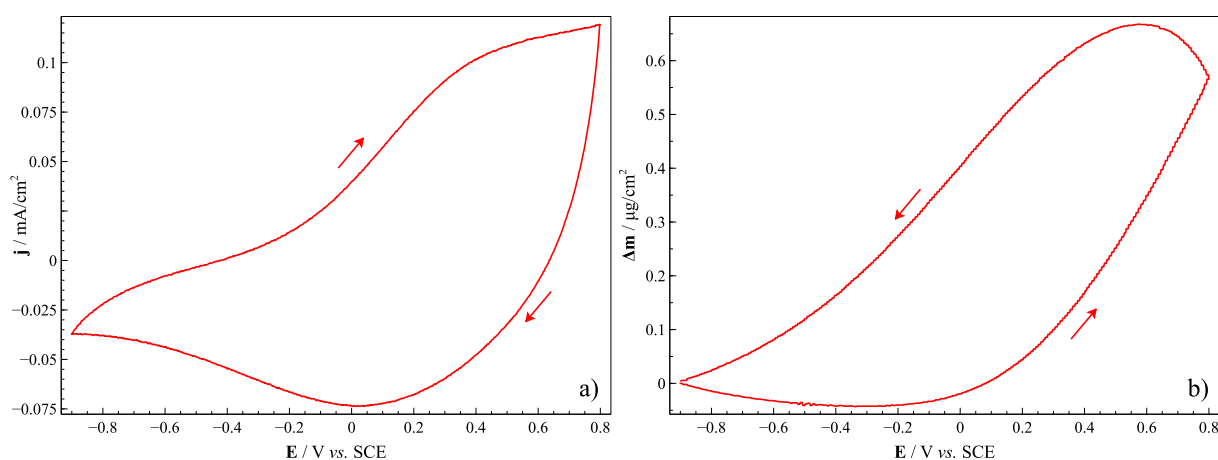


Figura 4.11 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 120$  s) a  $v = 50$  mV/s de -0.90 a 0.80 V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ .

Finalmente, a segunda sequência de varrimentos de potencial em  $\text{LiClO}_4$  encontra-se na Figura 4.12.

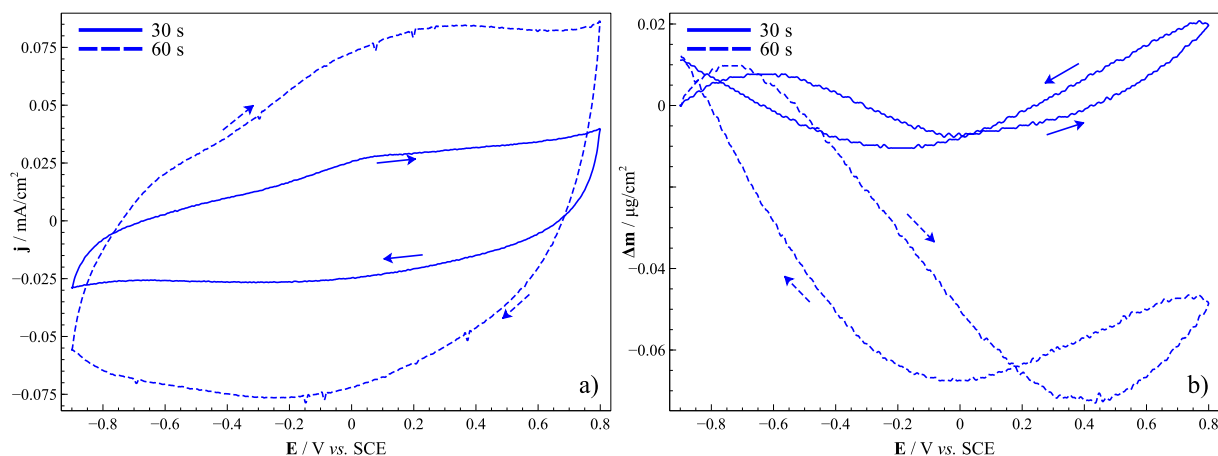


Figura 4.12 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 30$  e 60 s) a  $v = 50$  mV/s de -0.90 a 0.80 V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em  $\text{LiClO}_4$  (2ª Sequência).

Os filmes demonstram um comportamento similar entre si, estando a diferença no valor total de variação de massa. Tal como na primeira sequência em  $\text{LiClO}_4$ , do início do ciclo de potencial até a corrente se tornar positiva, para ambos os filmes, denota-se um aumento de variação de massa. Após este instante, há uma diminuição de massa até aos -0.15 e 0.45 V para os filmes de 30 e 60 segundos, respetivamente.

A partir destes potenciais, observa-se um aumento de massa que termina nos 0.70 V do varrimento catódico para ambos os filmes. De seguida, verifica-se um fluxo de massa negativo que para o filme mais espesso termina nos 0.00 V e no filme mais fino, termina nos -0.13 V. Postos estes potenciais, a massa sobre o eléctrodo aumenta até ao fim do ciclo. A maior diferença entre o ensaio em questão e o da primeira sequência em  $\text{LiClO}_4$ , na Figura 4.8, encontra-se na amplitude dos valores registados para o sinal eléctrico e de variação de massa registadas, ambos tomam valores menores após a exposição e condicionamento eléctrico do filme na solução de  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . O filme sintetizado com um pulso de potencial de 120 segundos, na Figura 4.13, apresenta um comportamento diferente em relação aos filmes mais finos na Figura 4.12.

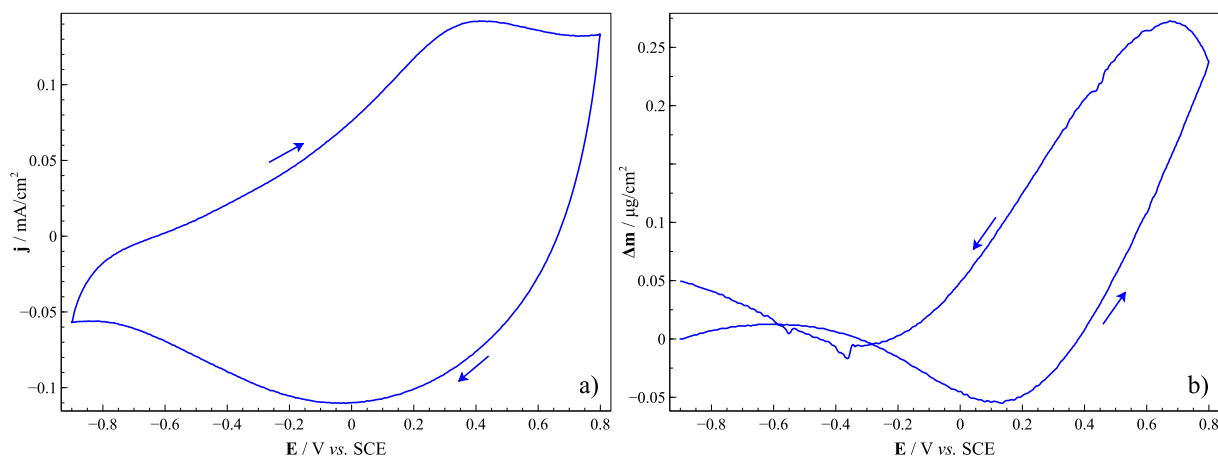


Figura 4.13 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 120$  s) a  $\nu = 50$  mV/s de -0.90 a 0.80 V, b) Medida eletromicrogravimétrica; em  $\text{LiClO}_4$  (2ª Sequência).

Observa-se um aumento de massa inicial devido ao filme, tal como visto anteriormente, ainda se encontrar em processos de redução. Com a oxidação do filme aos -0.63 V, há uma inflexão no fluxo de massa, com uma diminuição até aos 0.14 V. Após este potencial, tal como anteriormente, a próxima inversão de fluxo total encontra-se depois da mudança de varrimento anódico para catódico, devido ao filme ainda se encontrar em processo de oxidação, isto ocorre até aos -0.33 V, coincidente com o valor mínimo de corrente para o varrimento catódico. De seguida, denota-se um aumento de massa até ao fim do varrimento. Uma vez mais, globalmente, o resultado deste ensaio é similar ao registado na primeira exposição do mesmo filme em  $\text{LiClO}_4$ , na Figura 4.9, sendo a diferença mais assinalável os valores de corrente e de variação de massa serem menores para a segunda exposição a  $\text{LiClO}_4$ . De forma geral, é possível afirmar que a exposição dos filmes à solução contendo o ião bivalente afeta a sua eletroatividade e as suas propriedades afins.

### 4.3. Filmes sintetizados por via galvanostática

#### 4.3.1. Influência da corrente de síntese

De forma a obter filmes comparáveis aos sintetizados por via potencioestática, foram feitas sínteses com densidade de corrente imposta de 0.30 e 0.60 mA/cm<sup>2</sup>. Os tempos de pulso foram escolhidos em função da densidade de carga de síntese dos filmes potencioestáticos. Os cronopotenciogramas resultantes encontram-se na Figura 4.14.

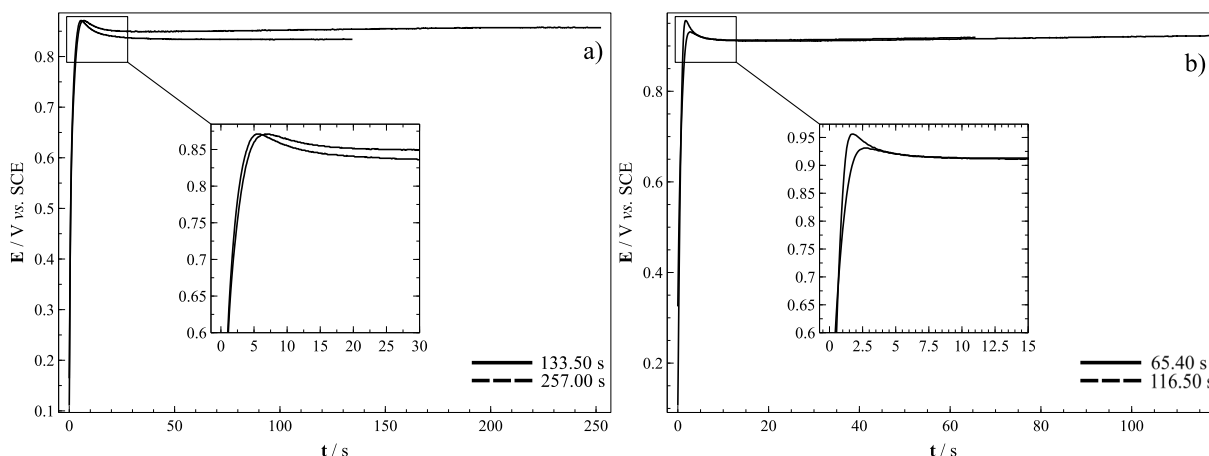


Figura 4.14 - a) Cronopotenciogramas da síntese por via galvanostática de filmes de PEDOT:DS a 0.30 mA/cm<sup>2</sup> durante cerca de 113 e 257 segundos, b) 0.60 mA/cm<sup>2</sup> durante cerca de 65 e 116 segundos.

Para os filmes sintetizados com uma densidade de corrente de 0.30 mA/cm<sup>2</sup>, Figura 4.14 a), nos primeiros instantes da imposição de corrente a dupla camada é carregada resultando num aumento instantâneo do sobrepotencial [62]. Observa-se seguidamente um pico de potencial, que tem o seu máximo aos 5 segundos. Este pico resulta da coalescência de núcleos poliméricos formados na superfície do eletrodo de trabalho. Após este instante o potencial estabiliza entre um valor de 0.83 e 0.85 V para o resto da síntese. Este valor de potencial é coerente com a síntese potencioestática descrita no subcapítulo anterior. Os filmes sintetizados com a densidade de corrente de 0.60 mA/cm<sup>2</sup>, Figura 4.14 b), apresentam duas diferenças face aos anteriores; a nucleação dá-se em metade do tempo com o pico de potencial a ocorrer aos 2.5 segundos, sendo isto uma consequência da velocidade de reação mais elevada levando um recobrimento do substrato pelo filme polimérico de forma mais rápida. O potencial de estabilização é mais elevado com valores compreendidos entre os 0.87 e os 0.90 V, de novo, concordante com o potencial mais elevado usado na síntese potencioestática.

De forma análoga aos filmes sintetizados por via potencioestática, na Figura 4.2, é possível retirar conclusões acerca da evolução da condutividade do filme gerado ao longo da síntese galvanostática. Para todos os filmes sintetizados observa-se uma subida ligeira do valor de potencial com o decorrer do tempo. Isto indica que conforme a síntese prossegue o material torna-se mais resistivo, sendo necessário um valor de potencial mais elevado para manter o filme já presente no eletrodo no estado oxidado.

Os parâmetros experimentais utilizados nas sínteses galvanostáticas encontram-se, na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros de pulso aplicado para PEDOT:DS I<sub>g</sub>.

Densidade de Corrente [mA/cm <sup>2</sup> ]	Tempo do pulso [s]	Densidade de Carga [mC/cm <sup>2</sup> ]
<b>0.30</b>	133.50	40.05
	257.00	77.10
<b>0.60</b>	65.40	39.24
	116.50	69.90

Com o objetivo de estudar a influência da corrente de síntese sobre o filme polimérico resultante, foi feito o estudo eletroquímico dos elétrodos modificados, estando os voltamogramas correspondentes aos filmes sintetizados com 40 mC/cm<sup>2</sup> ilustrados na Figura 4.15.

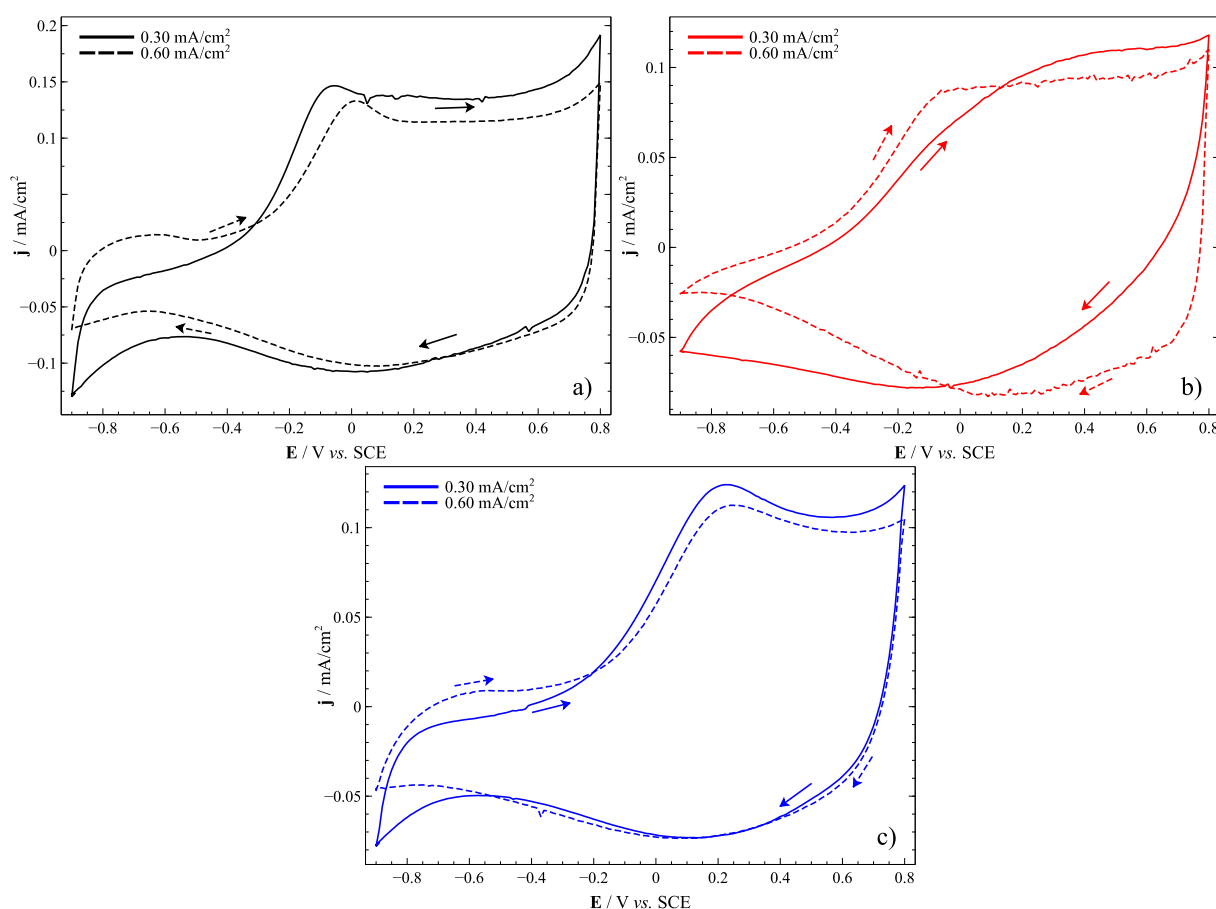


Figura 4.15 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a  $\nu = 50$  mV/s de -0.90 V a 0.80 V de PEDOT:DS I<sub>g</sub> ( $Q_g \approx 40$  mC/cm<sup>2</sup>) em: a) LiClO<sub>4</sub> 0.10 M (1ª Sequência); b) Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.10 M c) LiClO<sub>4</sub> 0.10 M (2ª Sequência).

O voltamograma correspondente à primeira sequência de varrimentos de potencial em LiClO<sub>4</sub>, na Figura 4.15 a), mostra o início da oxidação do filme aos -0.40 V para o filme mais fino e aos -0.20 V para o filme mais espesso, caracterizada por um aumento do valor de corrente, apresentado um pico aos -0.10 V e aos 0.10 V, para os filmes fino e espesso, respectivamente. Após este potencial a corrente mantém-se no mesmo valor até ao limite do varrimento anódico. Com a inversão do sentido de varrimento de potencial, o polímero entra em processo de redução, sendo visível uma banda dos 0.80 V até aos -0.40 V, com um valor de corrente mínimo aos 0.00 V. A resposta eletroquímica em Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, na Figura 4.15 b), mostra que a oxidação ocorre a um potencial similares ao meio anterior, no entanto,

não é possível observar um pico de oxidação como na Figura 4.15 a), visto que apenas é atingido um valor de corrente aos  $-0.10$  V que aumenta ligeiramente até ao potencial do limite anódico. A redução decorre de forma similar à verificada na primeira sequência voltamétrica em  $\text{LiClO}_4$ . Regressando ao  $\text{LiClO}_4$  uma segunda vez, na Figura 4.15 c), observa-se de novo a oxidação do filme aos  $-0.40$  V, contudo o pico de potencial ocorre aos  $0.20$  V. No varrimento catódico é possível notar que a redução prossegue de forma similar, mas com valores de corrente mais elevados. Quanto à influência da corrente de síntese, denota-se que os filmes sintetizados com valor de corrente mais baixo possuem um carácter mais eletroativo. Este comportamento é esperado para polímeros condutores sintetizados com correntes menores, os quais possuem uma estrutura mais organizada devido aos oligómeros formados durante a síntese serem incorporados no polímero em crescimento de forma mais lenta. Isto leva também a que o polímero formado possua menos ramificações na sua estrutura, tornando-o mais condutor. Quanto à evolução da eletroatividade do filme conforme a sequência de caracterização, é possível observar que, comparativamente à primeira sequência de varrimentos de potencial em  $\text{LiClO}_4$ , o filme apresenta um carácter mais resistivo, visto a banda de potencial à qual o filme se torna condutor ser mais estreita; este fenómeno é evidenciado pela onda de oxidação se encontrar deslocada para potenciais mais positivos. Assim, mais uma vez, reforça-se o facto da exposição e condicionamento eléctrico do PEDOT:DS em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  causar modificações irreversíveis no mesmo. Os voltamogramas da Figura 4.16 correspondem à mesma sequência de caracterização sobre os filmes sintetizados igualmente por via galvanostática, mas com cargas superiores.

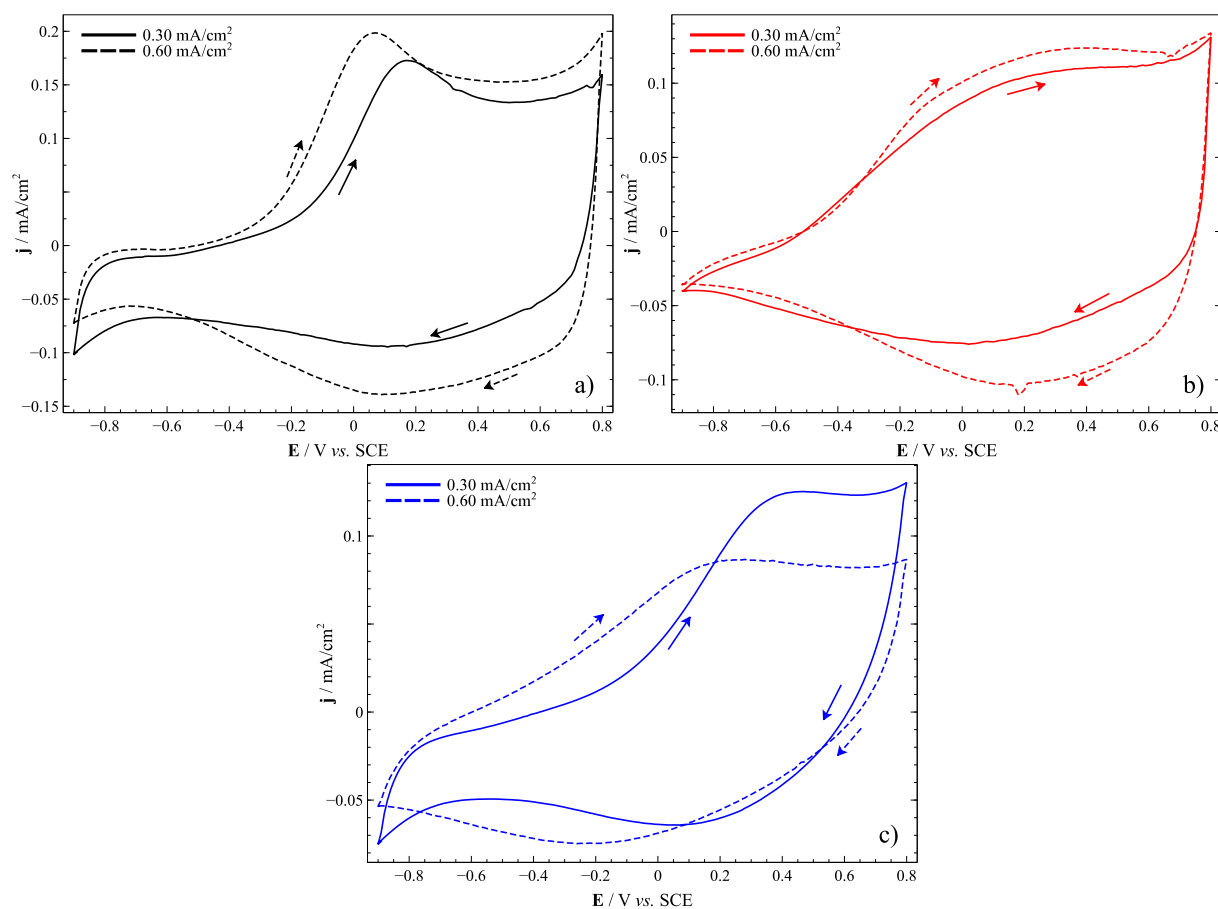


Figura 4.16 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a  $v = 50$  mV/s de  $-0.90$  V a  $0.80$  V de PEDOT:DS  $I_g$  ( $Q_g \approx 70$  mC/cm<sup>2</sup>) em: a)  $\text{LiClO}_4$   $0.10$  M (1ª Sequência); b)  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$   $0.10$  M c)  $\text{LiClO}_4$   $0.10$  M (2ª Sequência).

Comparados aos filmes de PEDOT:DS descritos anteriormente, como esperado, estes possuem uma resposta eletroquímica maior devido à quantidade de material depositado ser superior. Um ponto a notar neste caso é, com exceção do verificado na Figura 4.16 c), que o filme sintetizado com maior valor de corrente apresenta uma eletroatividade ligeiramente mais elevada, contrariamente ao esperado. Da mesma forma que acontece para os filmes sintetizados por via potenciostática, a corrente de síntese mais baixa pode levar à difusão dos oligómeros para o seio da solução monomérica, levando a que toda a corrente aplicada não contribua na totalidade para a formação de filme polimérico. Assim, é possível que a quantidade de material eletroativo sobre o eléctrodo seja menor. Por último, de forma similar ao observado para os filmes sintetizados por via potenciostática, denota-se que na última sequência de varrimentos de potencial o filme sintetizado a correntes mais elevadas possui um carácter mais resistivo face ao filme sintetizado por correntes mais baixas. Isto poderá indicar que a partir de um tempo de síntese, o material depositado com correntes mais elevadas possui características morfológicas e eletroquímicas que levam a que os efeitos de modificação por parte da exposição a  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  se tornem mais drásticos.

#### 4.3.2. Estudo dos processos de transporte de massa

Para avaliar os eventos de transferência de massa que ocorrem durante a conversão eletroquímica dos filmes PEDOT:DS sintetizados por via galvanostática, recorreu-se a medidas eletromicrogravimétricas. Assim, foram estudados os fluxos de massa para filmes sintetizados com a mesma corrente, mas com tempos diferentes, ou seja, com duas cargas (e espessuras) distintas. Os voltamogramas ( $31^\circ$ ) para o primeiro conjunto de varrimentos de potencial em  $\text{LiClO}_4$ , assim como as medidas de variação de massa registadas simultaneamente, encontram-se na Figura 4.17.

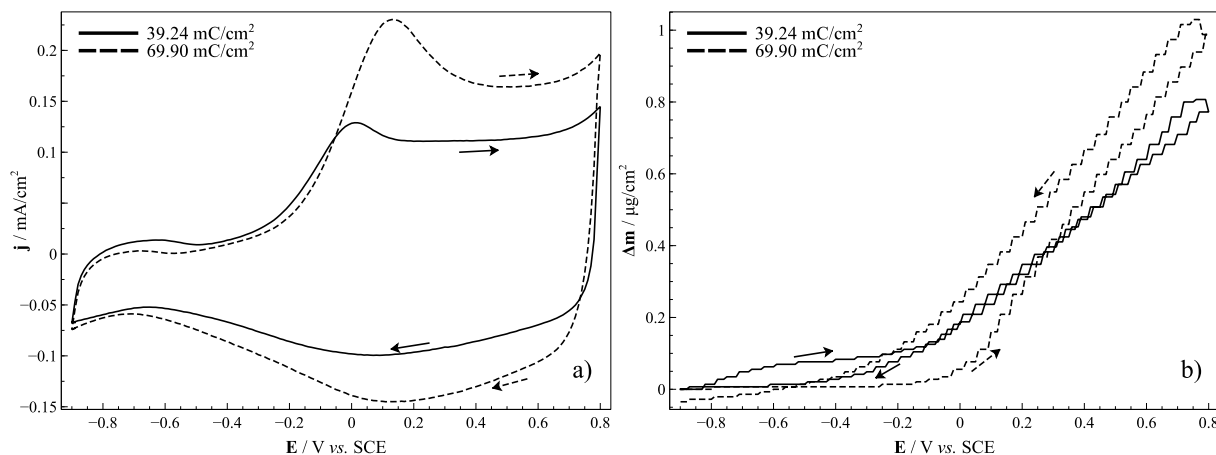


Figura 4.17 – a)  $31^\circ$  ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS  $I_g$  ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$  e  $Q_g \approx 40$  e  $70 \text{ mC/cm}^2$ ) a  $v = 50 \text{ mV/s}$  de  $-0.90$  a  $0.80 \text{ V}$ , b) Medida eletromicrogravimétrica; em  $\text{LiClO}_4$  ( $1^\circ$  Sequência)

Analisando a Figura 4.17 b) observa-se para o filme de  $40 \text{ mC/cm}^2$  um fluxo positivo de massa no início do varrimento, acompanhado por uma banda de corrente com o seu máximo aos  $-0.63 \text{ V}$ . Apesar da presença da mesma onda, apesar de menos proeminente no filme de  $70 \text{ mC/cm}^2$ , não se observa variação de massa para o mesmo. Isto pode ser justificado pelo facto da corrente para a banda se encontrar em valores negativos, não ocorrendo oxidação. De seguida, a corrente começa a aumentar aos  $-0.47 \text{ V}$  para ambos os filmes. O filme de  $40 \text{ mC/cm}^2$  apresenta um fluxo de massa positivo ao mesmo potencial, enquanto para o filme de  $70 \text{ mC/cm}^2$  só se observa a mesma tendência para valores de potencial mais positivos aos  $-0.23 \text{ V}$ . Com a progressão do ciclo voltamétrico a massa aumenta até aos  $0.75 \text{ V}$  do

varrimento catódico onde, ao entrar no processo de redução, se regista um fluxo negativo de massa que continua até ao final do ciclo. Não é possível retirar conclusões claras acerca de fluxos iónicos nas regiões anódicas do varrimento de potencial devido à amplitude da variação de massa se dever maioritariamente a fluxos de solvente que mascaram os primeiros. Isto é particularmente sentido com os filmes mais espessos que também já podem exibir uma não rigidez acústica, o que faz com que as variações de frequência registadas não traduzam fielmente as variações de massa. No entanto para o filme de  $40 \text{ mC/cm}^2$  no início do varrimento anódico de potencial, observa-se que ocorre o mesmo acréscimo ligeiro de massa verificado no filme sintetizado potenciostaticamente com tempo de síntese similar, Figura 4.8b). Face ao filme equivalente sintetizado por via potenciostática de  $40 \text{ mC/cm}^2$ , na Figura 4.8, não obstante a resposta eletroquímica similar, os fluxos de massa observados são dessemelhantes, indicando que este pode apresentar acentuadas diferenças morfológicas resultantes do modo de síntese diferente. A deposição galvanostática, apesar da carga de crescimento similar, pode levar a que mais material seja depositado sobre o eléctrodo devido ao fenómeno já mencionado anteriormente acerca da difusão de oligómeros para o seio da solução, fator este que só seria confirmado através da medição eletromicrogravimétrica da síntese polimérica. Geralmente os polímeros eletronicamente condutores formados por via eletroquímica possuem uma estrutura mais compacta na camada interna, a qual se forma diretamente sobre o substrato, e uma estrutura mais porosa na camada externa. Estudos elipsométricos feitos por Abrantes *et al.* em 2010 [63] para a síntese de PEDOT via potenciostática, demonstram este fenómeno.

A Figura 4.18 corresponde à caracterização em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . As variações de massa para ambas as espessuras do filme apresentam similaridades apenas com diferenças para o valor máximo de variação.

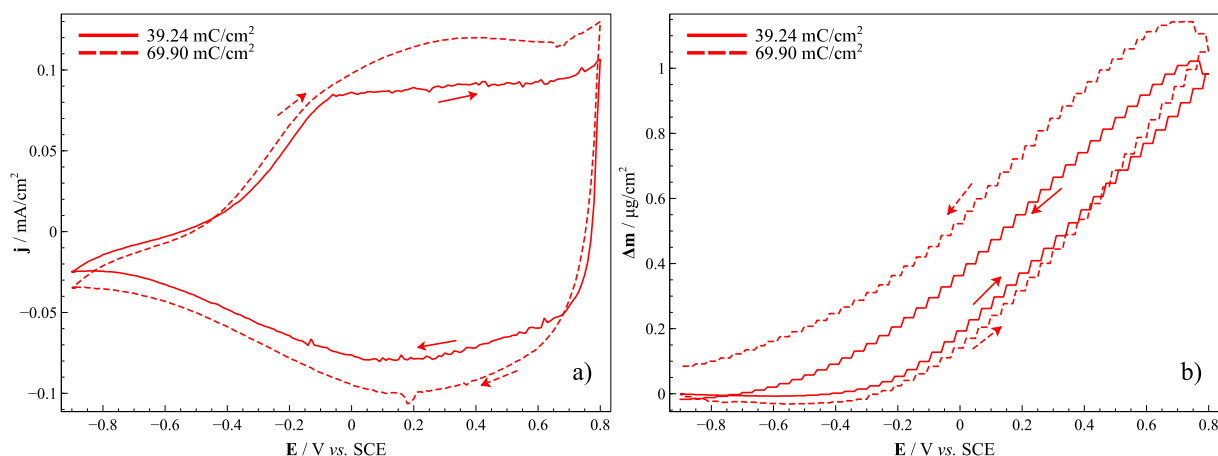


Figura 4.18 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS  $I_g$  ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$  e  $Q_g \approx 40$  e  $70 \text{ mC/cm}^2$ ) a  $v = 50 \text{ mV/s}$  de  $-0.90$  a  $0.80 \text{ V}$ , b) Medida eletromicrogravimétrica; em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ .

A oxidação do PEDOT:DS ocorre ao mesmo valor de potencial, nos  $-0.40 \text{ V}$ , para ambos os filmes. Contudo tal como acontece para o primeiro ensaio em  $\text{LiClO}_4$ , o aumento de massa só é observada posteriormente aos  $-0.30 \text{ V}$  para ambos os filmes. Este aumento continua até ao início do varrimento catódico onde há uma inversão do fluxo de massa aos  $-0.70 \text{ V}$  para o filme de  $40 \text{ mC/cm}^2$  e aos  $-0.65 \text{ V}$  para o filme mais espesso. O fluxo de massa continua a diminuir até à conclusão do ciclo. A diferença verificada para os valores de variação de massa é justificada pela quantidade de material polimérico sobre o substrato, dado que o filme mais espesso mostra uma variação de massa maior. Em comparação com os filmes sintetizados por via potenciostática de 60 e 120 segundos, nas Figuras 4.10 e 4.11, a tendência da variação de fluxos de massa é a mesma, contudo, com diferenças para os valores máximos de variação de massa, que para o caso dos filmes sintetizados por via galvanostática são superiores, o que indica que o modo de síntese afeta a morfologia do filme polimérico resultante. De novo, assumindo

que a carga de síntese contribuiu na totalidade para a formação do filme polimérico, o filme sintetizado por via galvanostática pode apresentar maior porosidade visto ocorrer uma maior incorporação de fluxo de massa, com provável atribuição aos fluxos de solvente durante a transformação redox do polímero em questão.

O último passo de caracterização do segundo ensaio em  $\text{LiClO}_4$  encontra-se representado na Figura 4.19.

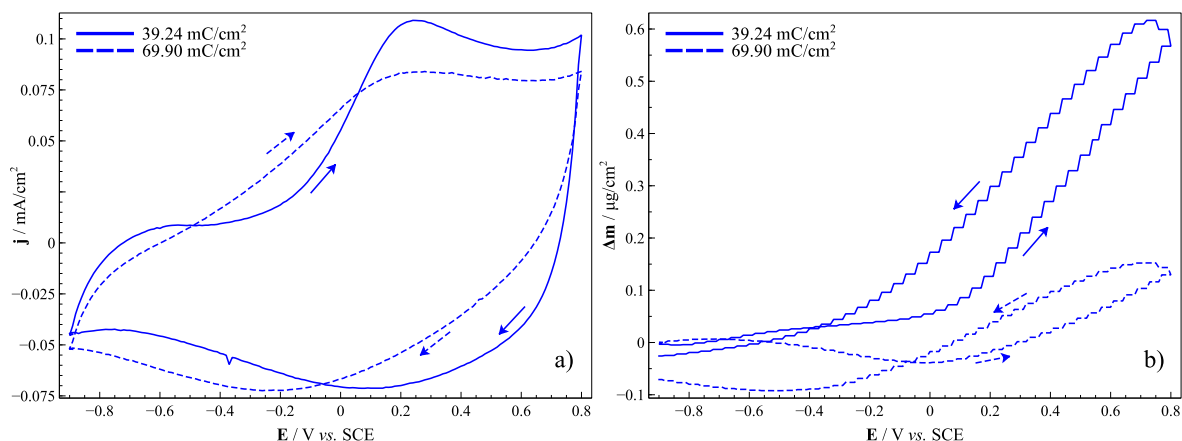


Figura 4.19 – a) 31º ciclo voltamétrico de caracterização de PEDOT:DS  $I_g$  ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$  e  $Q_g \approx 40$  e  $70 \text{ mC/cm}^2$ ) a  $v = 50 \text{ mV/s}$  de  $-0.90$  a  $0.80 \text{ V}$ , b) Medida eletromicrogravimétrica; em  $\text{LiClO}_4$  (2ª Sequência).

O filme sintetizado a carga menor apresenta, no início do varrimento anódico, uma pequena banda voltamétrica similar à observada na Figura 4.17, porém com valores mais baixos de corrente. Da mesma forma, denota-se um pequeno aumento na variação de massa aos potenciais correspondentes, de forma similar ao que acontece para a primeira sequência de varrimentos de potencial em  $\text{LiClO}_4$ , na Figura 4.19. O aumento desta torna-se mais pronunciado após os  $0.10 \text{ V}$ , sendo este o potencial ao qual a corrente se encontra no seu máximo. Após o máximo de fluxo de massa, há uma diminuição da mesma uma vez que é iniciado o processo de redução do filme polimérico aos  $0.72 \text{ V}$  do varrimento catódico, que termina no final do ciclo. O filme sintetizado com  $70 \text{ mC/cm}^2$  apresenta um comportamento oposto para a variação de massa no início do ciclo, isto devido ao mesmo ainda se encontrar em processo de redução. Só é observado um aumento de massa quando a corrente se encontra perto do máximo aos  $0.00 \text{ V}$ . Tal como no filme sintetizado a carga maior, há uma diminuição de massa que decorre até ao final do ciclo, resultante da redução do PEDOT:DS. A principal diferença do comportamento entre os filmes de diferentes espessuras, encontra-se no nível de inibição de eletroatividade após exposição ao  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . O filme mais espesso apresenta uma maior transformação, com um fluxo de massa reduzido face ao filme mais fino. A baixa variação de massa observada para o mesmo filme sintetizado a um intervalo de tempo mais longo, leva a presumir que o fluxo de solvente seja reduzido. Uma possível causa será a alteração da elasticidade do filme após a exposição a  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . O filme, ao não possuir a capacidade anterior de se expandir ao entrar em processos de oxidação, leva a que o fluxo de solvente seja menor; por sua vez, é possível que este facto leve a que o fluxo iónico seja também menor e assim a resposta eletroquímica do filme seja reduzida face ao esperado de um filme com mais material polimérico, como se verifica ao comparar as Figura 4.17 e Figura 4.19. Por último, denota-se que o filme sintetizado por via galvanostática mais espesso possui uma variação de massa comportamento similar ao observado para o filme sintetizado por via potenciostática durante 30 segundos, na Figura 4.12, em que para os extremos da janela de potencial é observado um aumento de massa, indicando a possível permuta de anião na região mais positiva de potencial e catião na região mais negativa de potencial.

Foi feita uma análise preliminar para os fluxos iónicos com base nos valores de carga de oxidação. É necessário ter em conta que o fluxo de expulsão de catião e de entrada de anião são sempre

acompanhados por fluxos de solvente, o que resulta num decréscimo e aumento de massa, respetivamente. A massa atribuída considerando a totalidade de participação para cada fluxo iónico para os diferentes filmes conforme a sua síntese e o meio de caracterização encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Fluxo de massa atribuído a iões calculado através da carga de oxidação dos voltamogramas obtidos para o EQCM.

Método de Síntese	Meio de Caracterização	Contribuição X <sup>+</sup> [µg/cm <sup>2</sup> ]	Contribuição ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> [µg/cm <sup>2</sup> ]	Δm Experimental [µg/cm <sup>2</sup> ]
<b>E<sub>g</sub> 60 s</b>	LiClO <sub>4</sub> (1 <sup>a</sup> Sequência)	-0.19	2.70	-0.25
	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.03	0.46	0.16
	LiClO <sub>4</sub> (2 <sup>a</sup> Sequência)	-0.13	1.95	-0.05
<b>E<sub>g</sub> 120 s</b>	LiClO <sub>4</sub> (1 <sup>a</sup> Sequência)	-0.22	3.20	1.08
	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.09	1.34	0.57
	LiClO <sub>4</sub> (2 <sup>a</sup> Sequência)	-0.17	2.49	0.24
<b>I<sub>g</sub> 65.4 s</b>	LiClO <sub>4</sub> (1 <sup>a</sup> Sequência)	-0.17	2.45	0.77
	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.14	1.97	0.98
	LiClO <sub>4</sub> (2 <sup>a</sup> Sequência)	-0.12	1.75	0.57
<b>I<sub>g</sub> 116.5 s</b>	LiClO <sub>4</sub> (1 <sup>a</sup> Sequência)	-0.24	3.54	0.99
	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.17	2.45	1.05
	LiClO <sub>4</sub> (2 <sup>a</sup> Sequência)	-0.12	1.69	0.13

Após análise dos valores de massa obtidos para o filme sintetizado por via potencioestática durante 60 segundos, que apresenta um comportamento diferente comparado com os restantes, conclui-se que para o LiClO<sub>4</sub>, na primeira sequência de varrimentos de potencial, existe de facto uma possível predominância do processo de expulsão de catião durante a oxidação visto ocorrer uma variação de massa negativa superior à massa de catião calculada, contudo não é possível considerar este o único processo a ocorrer devido aos fluxos de solvente poderem mascarar a entrada de anião. Nas sequências de varrimentos de potencial em LiClO<sub>4</sub> para os restantes filmes, verifica-se que, face à massa de anião calculada através da carga, o valor de variação de massa total registado é significativamente menor, levando a admitir que é possível que ocorra também o processo de dopagem pseudocatiónica paralelamente à permuta de anião, e que, mais uma vez, os mesmos processos sejam mascarados por fluxos de solvente.

Para o ensaio em Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, parece haver em todos os casos uma predominância do processo de permuta aniónica que, contudo, pode ocorrer de duas formas. A primeira é a predominância da entrada de anião para a matriz polimérica que resulta no aumento de massa no eléctrodo, com a expulsão de solvente que leva a uma variação de massa negativa. O segundo processo também possível, é ocorrer o processo de dopagem pseudocatiónica simultaneamente à entrada de anião, com predominância do último.

Após análise dos valores de variação de massa total em função da espessura e modo de síntese do filme é possível concluir que os filmes mais espessos são os que apresentam uma mais notável diminuição da capacidade de variação de massa. Isto pode dever-se ao facto do PEDOT:DS formado por via eletroquímica não possuir uma estrutura perfeitamente homogénea. Os dados na Tabela 4.4, indicam que uma camada externa mais espessa pode resultar num efeito mais dramático após a exposição do filme a Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Comparando os dois métodos de síntese, os filmes sintetizados por via galvanostática aparentam ser mais porosos ou podem ainda possuir mais material depositado, dado que comparativamente aos filmes sintetizados por via potencioestática com uma carga similar, nas ciclagens

de potencial em  $\text{LiClO}_4$  existe incorporação de massa durante oxidação, ocorrendo entrada de solvente na oxidação neste processo.

Torna-se necessário empregar a técnica de PBD, pois esta é insensível aos fluxos de solvente, conseguindo-se obter uma caracterização pormenorizada dos fluxos de catião e anião a ocorrer durante a conversão redox do PEDOT:DS.

#### 4.4. Estudo dos fluxos iônicos por deflexão de feixe *laser*

Recorrendo à técnica de deflexão de feixe *laser*, foram analisados vários filmes de PEDOT:DS sintetizados por via potenciostática e galvanostática, de forma a permitir uma melhor compreensão da transferência de carga resultantes da oxidação e redução do filme. Tal como referido no Capítulo 3, a análise por efeito de miragem é indiferente ao fluxo de solvente, sendo útil para situações em que o transporte de massa de origem faradaica é mascarado pelo fluxo simultâneo fluxo de solvente. Posto isto, esta técnica permite uma avaliação detalhada do desempenho do filme para o fim pretendido como material de cátodo para baterias de ião metálico.

##### 4.4.1. Influência da espessura de filmes de PEDOT:DS

Para o estudo do efeito de espessura do filme de PEDOT:DS, foram sintetizados dois filmes por via potenciostática, de 60 e 120 segundos de tempo de crescimento, nas mesmas condições usadas anteriormente. Procedeu-se à sua caracterização eletroquímica acompanhada por medidas de deflexão de um feixe de luz colimado, realizada apenas para o último ciclo de caracterização assegurando a estabilidade do filme em meio orgânico. Os defletogramas obtidos para o primeiro ensaio em  $\text{LiClO}_4$  estão representados na Figura 4.20.

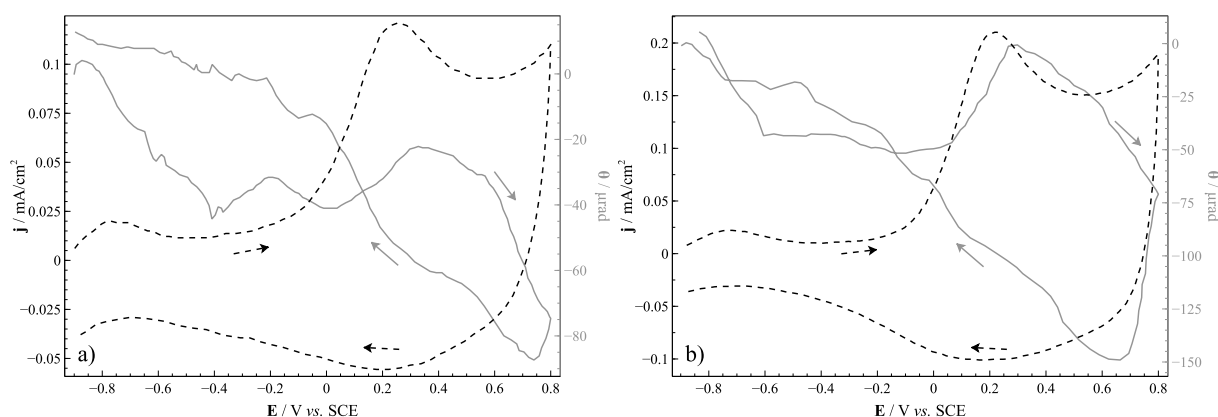


Figura 4.20 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a  $v = 50 \text{ mV/s}$  de  $-0.90$  a  $0.80 \text{ V}$  de PEDOT:DS  $E_g, E = 0.90 \text{ V}$  e  $t_g =$  a) 60 s e b) 120 s em  $\text{LiClO}_4$  (1ª Sequência).

Os resultados obtidos para a primeira exposição a  $\text{LiClO}_4$  mostram um comportamento geral semelhante para os dois filmes. No início do varrimento anódico é possível observar uma deflexão negativa, fenómeno indicativo de fluxo de catião do elétrodo para a solução, dos  $-0.90$  até aos  $0.10 \text{ V}$ . A partir do último valor de potencial ocorre uma subida de deflexão no mesmo instante do pico anódico perto dos  $0.25 \text{ V}$ . Após este pico retoma-se a descida nos valores de deflexão, sendo o processo de transporte de

massa dominante a expulsão de catião, até à inversão de varrimento. A deflexão negativa observada no varrimento catódico deve-se a um atraso de propagação entre os sinais eletroquímicos e ótico, estando este fenómeno descrito no Capítulo 3.

Prosseguindo para a análise do varrimento catódico, observa-se uma deflexão positiva, sendo este fenómeno indicativo de fluxo de catião da solução para o eléctrodo, ou seja, ocorre durante a conversão redox predominantemente o processo desejado de dopagem pseudocatiónica. Relativamente ao efeito da espessura, o filme sintetizado com maior tempo de deposição apresenta valores de deflexão maiores, como esperado, dado ao possuir mais material polimérico permitindo uma maior permuta iónica, apresentando uma maior deflexão positiva durante o varrimento em questão. Assim é possível afirmar que para o resultado obtido por EQCM na Figura 4.8 b), o aumento de massa durante a oxidação do filme se deve ao fluxo de solvente. Ainda que de uma forma preliminar, é possível afirmar que o processo de dopagem predominante seja o de dopagem pseudocatiónica visto que a deflexão observada durante a oxidação do polímero condutor é maioritariamente de sinal negativo, ao passo que durante a redução do mesmo filme o sinal é exclusivamente positivo. A quantificação só se torna possível após a aplicação da convolução temporal sobre os resultados obtidos. Na Figura 4.21 são apresentados os resultados obtidos quando o eléctrodo modificado é ensaiado em solução de  $Mg(ClO_4)_2$ .

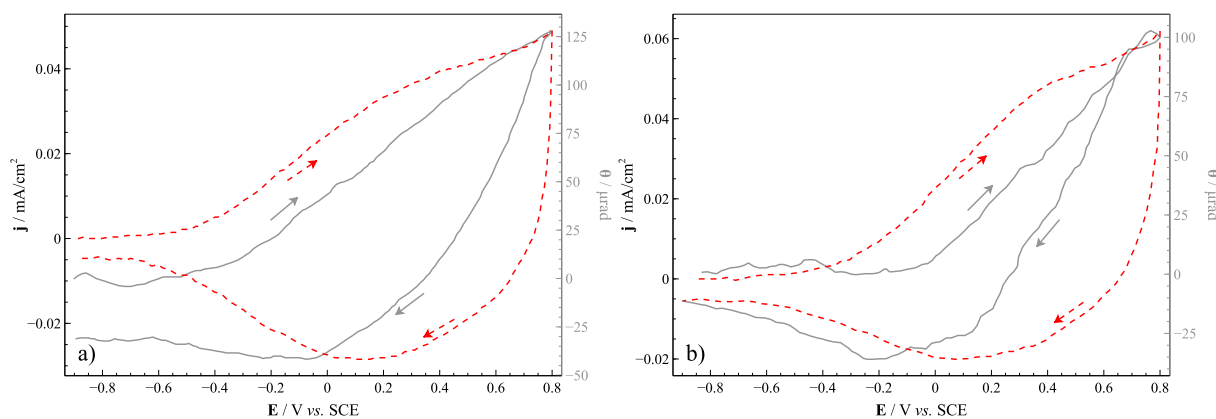


Figura 4.21 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a  $v = 50$  mV/s de  $-0.90$  a  $0.80$  V de PEDOT:DS  $E_g$ ,  $E = 0.90$  V e  $t_g =$  a) 60 s e b) 120 s em  $Mg(ClO_4)_2$ .

Os defletogramas obtidos para o PEDOT:DS em  $Mg(ClO_4)_2$ , mostram o comportamento contrário ao observado inicialmente para o  $LiClO_4$ , ou seja, é medida uma deflexão positiva no varrimento anódico, indicativa da entrada de anião da solução para o eléctrodo, sendo este o processo prevalente durante a maior parte do varrimento. Quando o varrimento é invertido observa-se uma deflexão negativa, indicando a saída de anião para a solução, existindo uma dominância completa durante a conversão redox de fluxo de ião perclorato. Comparando o comportamento para as duas espessuras, observa-se que o filme mais fino apresenta valores de deflexão ligeiramente mais elevados apesar de uma diferença não muito significativa de densidade de corrente face ao filme mais espesso. Outro ponto a notar está no momento do início do fluxo iónico no varrimento anódico que, para o filme com maior espessura, é iniciado a um potencial mais positivo comparado ao do filme mais fino. Relativamente às medidas de EQCM, a diferença de massa observada entre os filmes de 60 e 120 segundos nas Figuras 4.10 e 4.11, deve-se, mais uma vez, ao fluxo de solvente que mascara o fluxo iónico resultante da expansão e contração do filme polimérico.

O último passo da sequência de caracterização, novamente na solução de  $\text{LiClO}_4$ , encontra-se na Figura 4.22.

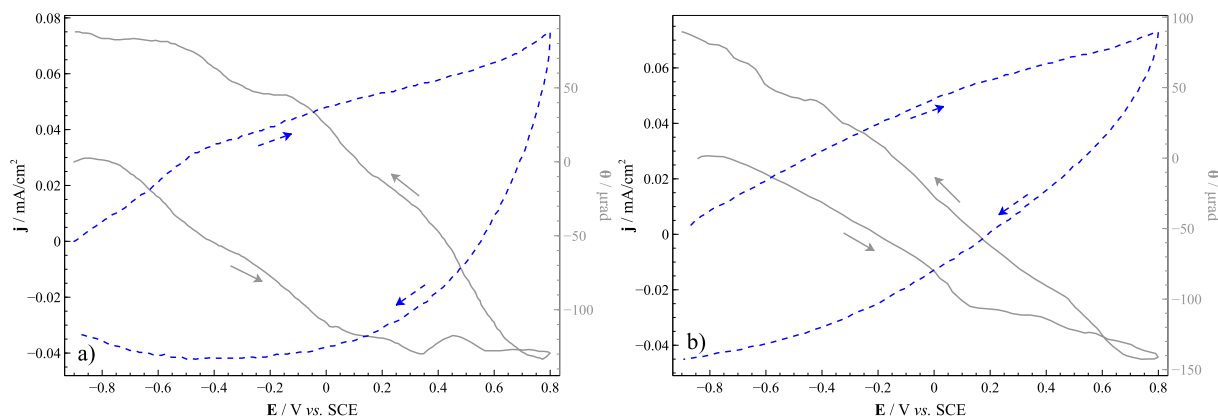


Figura 4.22 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a  $v = 50 \text{ mV/s}$  de  $-0.90$  a  $0.80 \text{ V}$  de PEDOT:DS  $E_g$ ,  $E = 0.90 \text{ V}$  e  $t_g =$  a)  $60 \text{ s}$  e b)  $120 \text{ s}$  em  $\text{LiClO}_4$  (2ª Sequência).

Ambos os defletogramas apresentam o mesmo comportamento de deflexão negativa no varrimento anódico, e deflexão positiva no varrimento catódico. O interesse deste passo relaciona-se com avaliação da modificação do filme após a exposição em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . Os resultados mostram um fluxo iônico de amplitude maior face ao primeiro ensaio em  $\text{LiClO}_4$  para o filme mais fino. O filme mais espesso mostra o comportamento contrário com uma diminuição no valor de deflexão, sendo isto indicador da transformação do filme polimérico. Face à primeira sequência em  $\text{LiClO}_4$ , na Figura 4.20, parece haver uma maior predominância do processo de dopagem pseudocatiônica visto não se observar momentos de deflexão positiva para o filme durante a sua oxidação. Para além disso, apesar dos valores mais baixos de corrente elétrica, os valores de deflexão são mais elevados, o que indica que mais corrente resultante da oxidação do filme polimérico resulte em processos de dopagem pseudocatiônica, sendo assim esperado que a percentagem da contribuição de fluxo de íão lítio seja superior face à primeira exposição a  $\text{LiClO}_4$ . Estes resultados permitem inferir que na primeira exposição ao  $\text{LiClO}_4$  existe uma reação competitiva por parte do processo de troca aniônica, levando a valores de deflexão menores. Ao ser exposto a  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , os cátions magnésio podem ficar retidos nos segmentos poliméricos do filme de PEDOT:DS inibindo a sua resposta eletroquímica, e assim, tornando o filme com caráter mais isolador. Os *sites* que permanecem ativos no filme realizam apenas a troca de anião neste passo, sendo isto observado em defletogramas como o da Figura 4.21 a).

#### 4.4.2. Influência do modo de síntese de PEDOT:DS

Foram também analisados filmes sintetizados por via galvanostática com carga similar à do filme crescido potencioestaticamente durante 60 segundos. De forma a facilitar a comparação, utilizaram-se os resultados do subcapítulo anterior para a componente potencioestática. Os resultados para o primeiro ensaio em  $\text{LiClO}_4$  encontram-se na Figura 4.23.

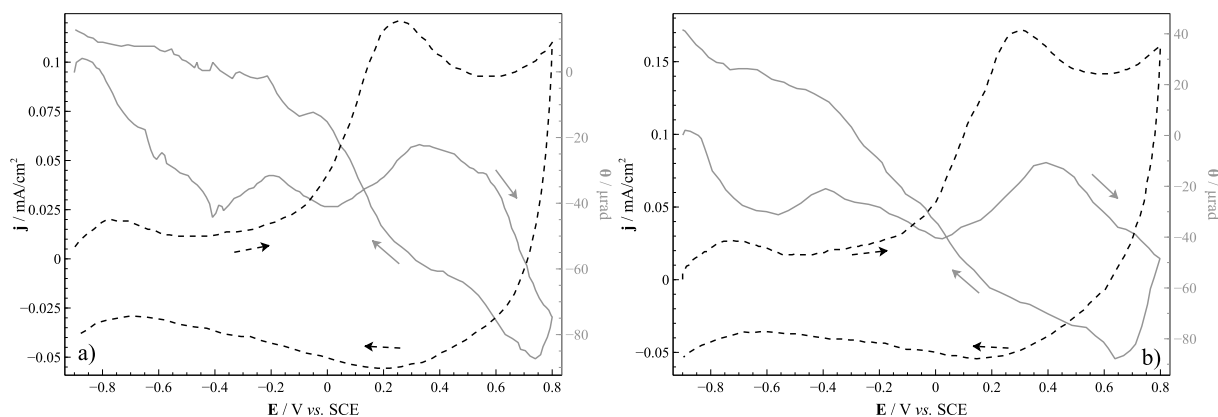


Figura 4.23 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a  $v = 50 \text{ mV/s}$  de  $-0.90$  a  $0.80 \text{ V}$  de PEDOT:DS a)  $E_g$  ( $E = 0.90 \text{ V}$  e  $t_g = 60 \text{ s}$ ) e b)  $I_g$  ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$  e  $t_g = 65.40 \text{ s}$ ) em  $\text{LiClO}_4$  (1ª Sequência).

Os resultados para o filme sintetizado galvanostaticamente, na Figura 4.23 b), mostram um fluxo iónico similar ao observado na Figura 4.23 a), tanto para o comportamento da deflexão como para a sua magnitude. A diferença entre os dois métodos de síntese apresenta-se no início do defletograma correspondente ao filme sintetizado por via galvanostática onde é possível reparar na existência de uma depressão na deflexão dos  $-0.82$  aos  $-0.40 \text{ V}$ . O processo observável no voltamograma que aparenta resultar neste fenómeno é a banda de oxidação observada aos  $-0.73 \text{ V}$ .

O próximo passo da sequência de caracterização eletroquímica em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  encontra-se na Figura 4.24.

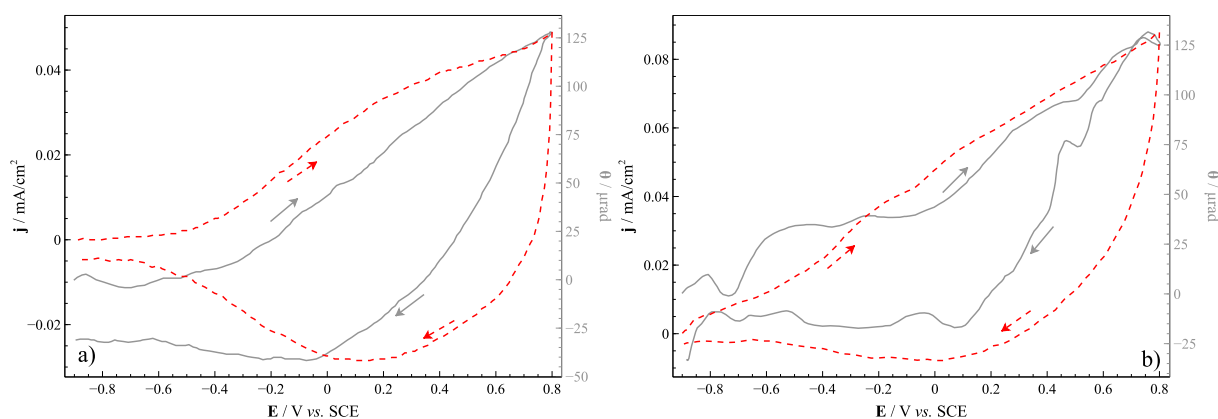


Figura 4.24 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a  $v = 50 \text{ mV/s}$  de  $-0.90$  a  $0.80 \text{ V}$  de PEDOT:DS a)  $E_g$  ( $E = 0.90 \text{ V}$  e  $t_g = 60 \text{ s}$ ) e b)  $I_g$  ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$  e  $t_g = 65.40 \text{ s}$ ) em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ .

Uma vez mais, é verificada uma dominância do processo de troca aniónica para o  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  apesar da diferença no modo de síntese. Denota-se que para além da resposta eletroquímica superior para o caso do filme sintetizado galvanostaticamente, o valor de deflexão máxima é igual com  $125 \mu\text{rad}$  de deflexão no limite anódico para ambos os casos. As variações observadas no decorrer do traçado do defletograma da Figura 4.24 b) devem-se ao alinhamento do feixe *laser*, à sensibilidade da instrumentação e a flutuações elétricas e não devido a processos resultantes do filme polimérico sintetizado. Posto isto, o

passo final da caracterização com os voltamogramas e defletogramas correspondente à segunda exposição do eletrodo à solução de em  $\text{LiClO}_4$ , encontra-se na Figura 4.25.

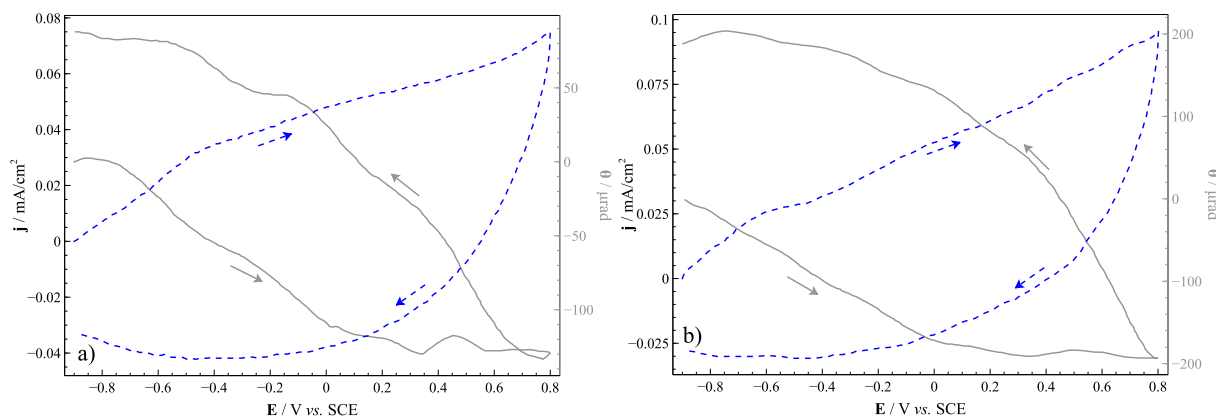


Figura 4.25 – 31º ciclo voltamétrico de caracterização a  $v = 50 \text{ mV/s}$  de  $\text{PEDOT:DS}$  a)  $E_g$  ( $E = 0.90 \text{ V}$  e  $t_g = 60 \text{ s}$ ) e b)  $I_g$  ( $j = 0.60 \text{ mA/cm}^2$  e  $t_g = 65.40 \text{ s}$ ) em  $\text{LiClO}_4$  (2ª Sequência).

Ambos os filmes demonstram o mesmo comportamento no que diz respeito ao fluxo iónico durante a sua conversão redox, existindo uma predominância de expulsão de catião durante a oxidação e a sua incorporação na matriz polimérica durante a sua redução. Os valores de corrente para o filme sintetizados por modo galvanostático são um pouco mais elevados, e conseqüentemente para este caso, a amplitude total de deflexão é maior.

Da informação qualitativa comum a todos os filmes estudados ao longo deste subcapítulo, é possível retirar dos ensaios realizados qual o processo iónico predominante durante reação redox do  $\text{PEDOT:DS}$  para cada um dos eletrólitos de suporte. Para o primeiro ensaio em  $\text{LiClO}_4$ , é observada a expulsão de catião no varrimento anódico e a sua incorporação no varrimento catódico. É ainda notada uma deflexão positiva previamente ao pico de oxidação principal na gama dos  $-0.20 \text{ V}$  como se observa na Figura 4.23. Indicativa da participação aniónica em alguma extensão no processo redox. Não obstante, é possível afirmar a ocorrência do fenómeno de dopagem pseudocatiónica para este meio. Para o  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  denota-se a dominância completa de permuta aniónica, devido à deflexão positiva na oxidação indicando a entrada de espécies aniónicas, e deflexão negativa indicando a sua saída durante a sua redução. Finalmente, para a segunda exposição à solução de  $\text{LiClO}_4$  observa-se a dominância do processo de dopagem pseudocatiónica e também a transformação estrutural/morfológica do filme após a exposição a  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . Face ao primeiro ensaio em  $\text{LiClO}_4$  a corrente é menor, contudo a amplitude de deflexão é maior, sendo possível chegar a várias conclusões. Para a primeira exposição em  $\text{LiClO}_4$  existe uma reação competitiva por parte do processo de troca aniónica, levando a valores de deflexão menores. Ao ser exposto a  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , os catiões magnésio podem ficar retidos nos segmentos poliméricos do filme de  $\text{PEDOT:DS}$  inibindo a sua resposta eletroquímica, e assim, torna o filme com carácter mais isolador. Os *sites* que permanecem ativos no filme realizam apenas a troca de anião neste passo sendo isto observado em defletogramas como o da Figura 4.21 a). Assim, verifica-se uma dominância do processo de permuta catiónica com um fluxo aparentemente maior do que o observado no primeiro passo. Isto pode ser devido ao locais ativos da matriz polimérica permutarem apenas catião. De modo a obter informação mais detalhada acerca da razão entre os dois fluxos iónicos resultantes da oxidação e redução do  $\text{PEDOT:DS}$ , foi usado o método de convolução temporal sobre os defletogramas de um polímero sintetizado potenciostaticamente com um pulso de 60 segundos.

### 4.4.3. Convolução Temporal

De forma a realizar a convolução temporal através do *software* desenvolvido por Eric Vieil para simulação de curvas de deflexão a partir do sinal eletroquímico sobre os resultados obtidos é necessário converter os voltamogramas em função do tempo. Assim, obtém-se a representação na Figura 4.26. Os ensaios correspondentes aos restantes eletrólitos encontram-se em anexo.

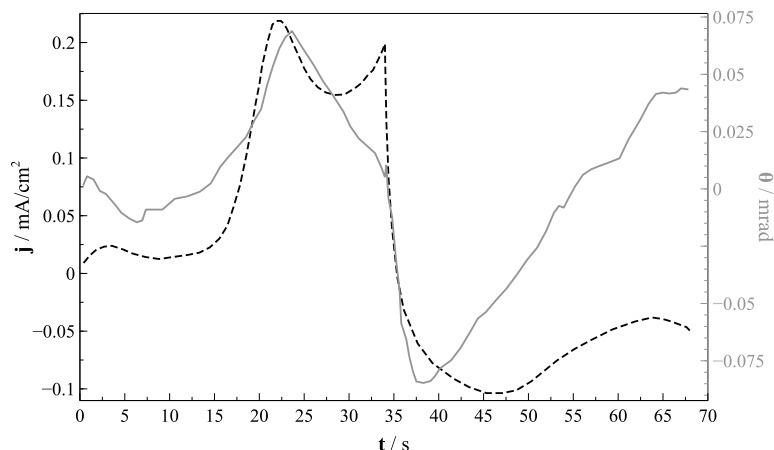


Figura 4.26 – Voltamograma em função do tempo a  $v = 0.050$  V/s de  $E_{\min} = -0.90$  V,  $E_{\max} = 0.80$  V acompanhado de defletograma de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 60$  s) em  $\text{LiClO}_4$  (1ª Sequência).

Antes de se proceder à simulação de deflexão com base no voltamograma é necessário determinar várias constantes para os sistemas em estudo, para o  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , de forma a calcular as funções de transferência correspondentes aos iões separados. Os valor da variação do índice de refração com a concentração,  $dn/dC$ , para o  $\text{LiClO}_4$  em acetonitrilo foi retirado de uma publicação da literatura [41]. O valor de coeficiente de difusão para o lítio foi calculado a partir do valor de condutividade molar a diluição infinita do mesmo ião, retirado de [64]. Para o caso do  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , foi necessário determinar o valor de  $dn/dC$  experimentalmente. Foram preparadas várias soluções com concentração crescente e foi medido o seu índice de refração. No final foi traçada uma reta de calibração, sendo que o seu declive equivale a  $dn/dC$ . A Figura 4.27 mostra a regressão para os valores obtidos experimentalmente.

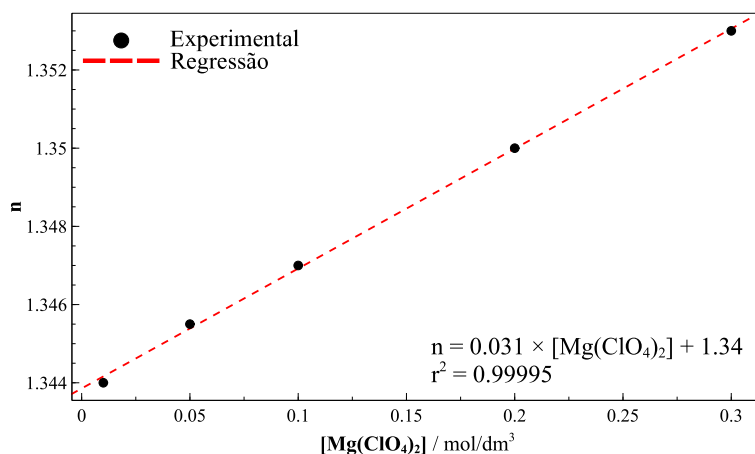


Figura 4.27 – Variação do índice de refração de  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  em acetonitrilo em função da concentração.

De modo a facilitar os cálculos da função de transferência no caso do  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  considerou-se um catião magnésio monopositivo com meia molaridade, representado por  $\text{Mg}_{1/2}^+$ , assim, considera-se

metade do valor de  $dn/dC$  obtido pela regressão para o par  $Mg_{1/2}(ClO_4)$ . O valor dos coeficientes de difusão para os iões constituintes do  $Mg_{1/2}(ClO_4)$  foram calculado pela equação de Nernst-Einstein a partir do valor de condutividade molar a diluição infinita retirado de um estudo realizado por Kalugin *et al.* [65]. A Tabela 4.5 compila todos os valores necessários para o cálculo das funções de transferência, incluindo o fator de amplificação máximo por parte de cada ião. Foi considerada uma distância do elétrodo ao feixe *laser* de 143  $\mu m$  para o ajuste inicial, sendo necessário uma modificação do mesmo valor devido a erros de alinhamento do elétrodo.

Tabela 4.5 – Valores relevantes para a realização da convolução temporal para os diferentes meios.

	D [ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]	n	$dn/dC$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	$x/\sqrt{D}$ [ $\text{s}^{1/2}$ ]	$A_f$
<b>LiClO<sub>4</sub></b>	2.22	1.355	11.10	3.03	1.05
<b>Mg<sub>1/2</sub>(ClO<sub>4</sub>)</b>	2.76	1.347	15.35	2.86	1.30
<b>Li<sup>+</sup></b>	1.86	1.355	11.10	3.31	2.51
<b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	2.76	<sup>-3</sup>	<sup>-3</sup>	2.72	1.69
<b>Mg<sub>1/2</sub><sup>+</sup></b>	2.28	1.347	15.35	2.99	2.85

Foi utilizado o método da convolução temporal multifluxo usado anteriormente por Correia *et al.* [41] para o estudo do fluxo de espécies na eletropolimerização de 3-metiltofeno. Este método permite obter funções de transferência distintas para os fluxos de catião e anião. Contudo deve-se atender ao princípio da eletroneutralidade, que é satisfeito através dos fatores de amplificação. A soma da percentagem de cada um dos processos, saída de catião e entrada de anião, a ser considerada deve ser sempre igual a 100%. Assim, para o primeiro passo da sequência de caracterização, do primeiro ensaio em LiClO<sub>4</sub>, foi obtida a função de transferência representada na Figura 4.28.

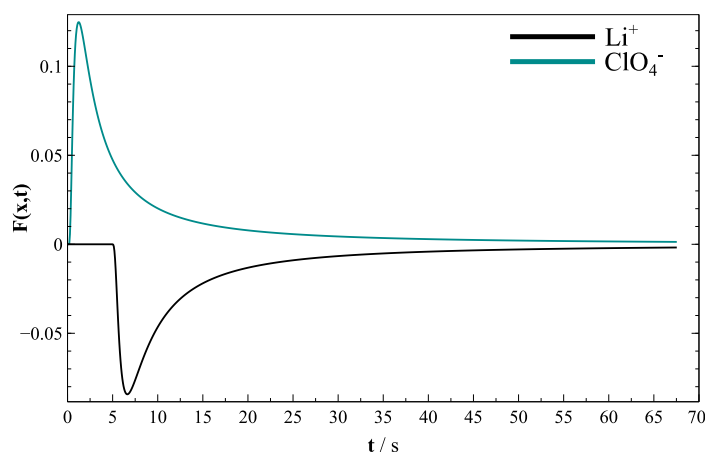


Figura 4.28 – Funções de transferência obtida para a convolução temporal correspondente à caracterização eletroquímica de PEDOT:DS E<sub>g</sub> (E = 0.90 V e t<sub>g</sub> = 60 s) em LiClO<sub>4</sub> (1ª Sequência).

Para este caso foi considerada uma distância de 129  $\mu m$  do elétrodo ao feixe *laser* de forma a obter um melhor ajuste. É de notar que o lítio possui sinal negativo na transferência devido a ser considerado um fluxo de saída do elétrodo para a solução quando a corrente é positiva. Foi aplicado um atraso de 5 segundos na função de transferência correspondente ao fluxo de ião lítio, isto observa-se através da Figura 4.28, a função representada a preto só é iniciada após os 5 segundos.

<sup>3</sup> Este valor depende do sal a ser usado no eletrólito de suporte para o caso do LiClO<sub>4</sub> n = 1.355 e  $dn/dC = 11.10$ , para o Mg<sub>1/2</sub>(ClO<sub>4</sub>) n = 1.347 e  $dn/dC = 15.35$

Assim, com uma contribuição geral de 44% por parte do ião lítio para o fluxo de espécies total, é obtido o defletograma simulado na Figura 4.29.

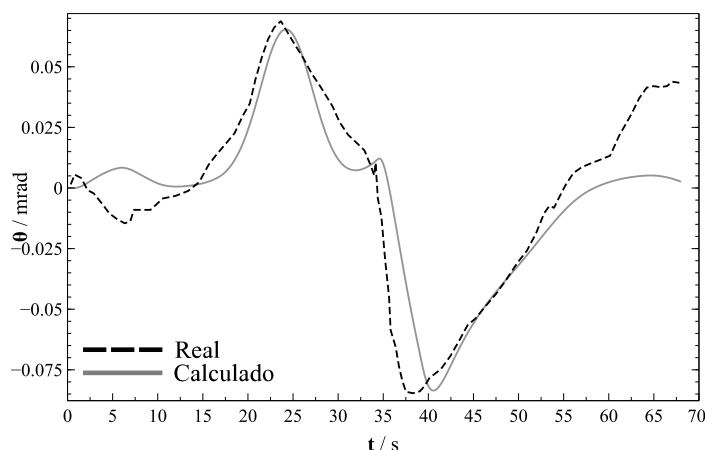


Figura 4.29 – Defletogramas calculado a partir do voltamograma e real para PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 60$  s) em  $\text{LiClO}_4$  (1ª Sequência) para um varrimento a  $v = 0.05$  V/s de  $E_{\text{min}} = -0.90$  V a  $E_{\text{máx}} = 0.80$  V em função do tempo.

Observa-se que a curva simulada apresenta um atraso em relação ao máximo e mínimo observados no defletograma real. Porém, este comportamento é observado em vários resultados experimentais obtidos anteriormente para ensaios de efeito de miragem com voltametria cíclica em polímeros condutores [30,40]. Segundo a curva simulada, denota-se que o máximo de deflexão do varrimento anódico pode ser atribuído a uma prevalência de fluxo de perclorato da solução para o elétrodo. Após o máximo do mesmo pico é observada a prevalência do fluxo de lítio do elétrodo para a solução. Denota-se que na Figura 4.26 o instante dos 5 segundos corresponde ao final do pré pico. Estudos realizados por Gottesfeld *et al.* [66] indicam que este pico seja resultante da resistividade do sistema. Para este caso, pode ocorrer uma dopagem não completa do PEDOT [28] por parte do polianião durante a síntese do mesmo. Esta parte de PEDOT não dopado por DS apresenta um potencial de oxidação mais baixo (dopagem convencional) comparativamente ao PEDOT:DS. Assim, a valores de potencial não muito elevados, existe uma parte do filme que é condutora enquanto a outra é isoladora o que origina a referida resistividade no sistema. Outro facto que poderá justificar esta conclusão é estas partes de PEDOT dopado convencionalmente permutarem apenas anião como resultado da sua conversão redox, levando a um fluxo de anião superior ao esperado para o PEDOT:DS presente na Figura 4.29. Passando à análise do ensaio em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , foi obtida a função de transferência que se encontra na Figura 4.30.

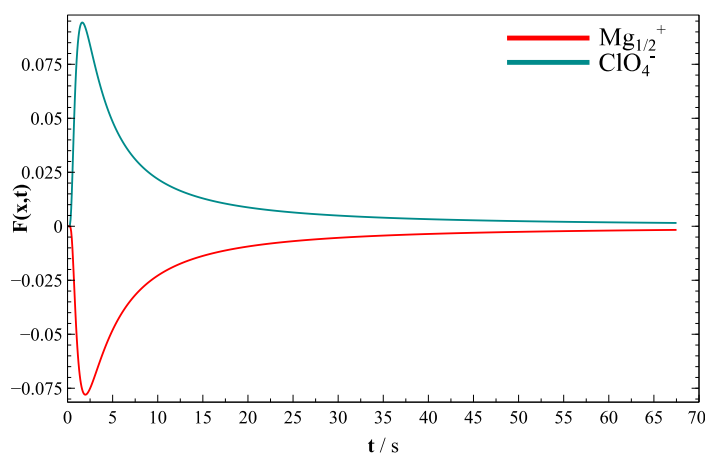


Figura 4.30 – Funções de transferência obtida para a convolução temporal correspondente à caracterização eletroquímica de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 60$  s) em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ .

Não foi necessário aplicar atrasos nas funções de transferência e para um melhor ajuste ao defletograma experimental foi considerada uma distância do eletrodo ao feixe *laser* de 164  $\mu\text{m}$ . Assim considerando uma contribuição de 32% de fluxo por parte do ião  $\text{Mg}_{1/2}^+$  obtém-se o ajuste representado na Figura 4.31.

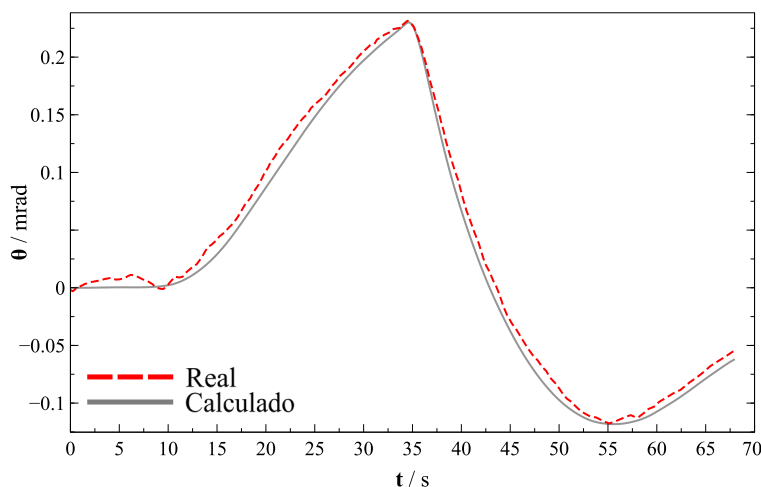


Figura 4.31 – Defletogramas simulado e real para PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90 \text{ V}$  e  $t_g = 60 \text{ s}$ ) em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  para um varrimento a  $v = 0.05 \text{ V/s}$  de  $E_{\text{min}} = -0.90 \text{ V}$  a  $E_{\text{máx}} = 0.80 \text{ V}$  em função do tempo.

Como é possível observar, o ajuste obtido é quase perfeito, sendo que as únicas diferenças entre as curvas são devidas a ruído de medição do sinal ótico. Para este caso é possível observar a predominância (68%) do processo de expulsão e incorporação de perclorato durante a totalidade do voltamograma.

Para o último passo de caracterização para o segundo ensaio em  $\text{LiClO}_4$ , considerando uma distância entre o feixe colimado e o eletrodo de 129  $\mu\text{m}$  são obtidas as funções de transferência apresentadas na Figura 4.32.

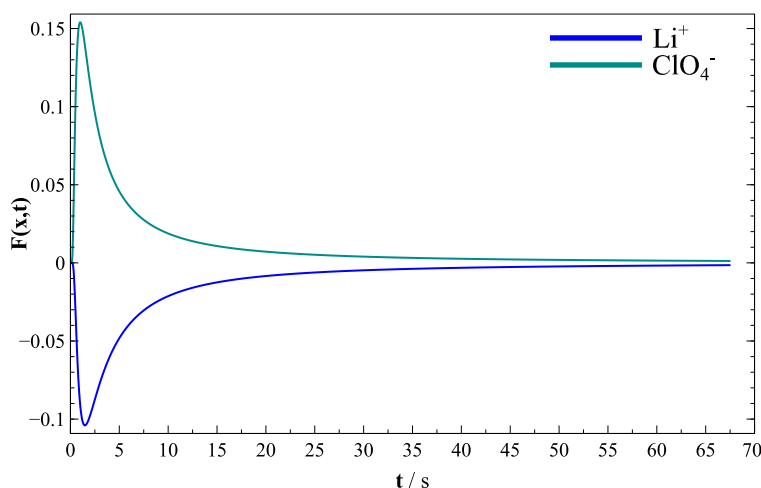


Figura 4.32 – Funções de transferência obtida para a convolução temporal correspondente à caracterização eletroquímica de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90 \text{ V}$  e  $t_g = 60 \text{ s}$ ) em  $\text{LiClO}_4$  (2ª Sequência).

Ao contrário do primeiro ensaio em  $\text{LiClO}_4$ , neste caso não foi necessário aplicar atraso na função de transferência. Tendo em conta uma contribuição de 93% por parte do fluxo de lítio é obtido o ajuste na Figura 4.33.

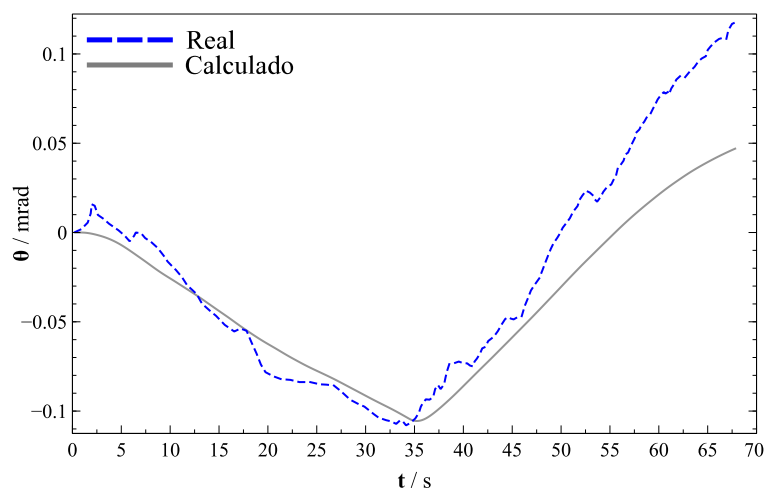


Figura 4.33 – Defletogramas simulado e real para PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 60$  s) em  $\text{LiClO}_4$  (2ª Sequência) para um varrimento a  $v = 0.05$  V/s de  $E_{\text{min}} = -0.90$  V a  $E_{\text{máx}} = 0.80$  V em função do tempo.

O ajuste obtido possui algum desvio face ao resultado real, nomeadamente no varrimento catódico, dos 34 segundos até ao final do ciclo, em que a deflexão é superior para a curva real. Observa-se também que não existe uma correspondência temporal perfeita entre as duas curvas, o defletograma real possui um atraso ligeiro face ao simulado. Este ajuste justifica a grande predominância por parte do processo de dopagem pseudocatiónica.

#### 4.5. Avaliação elipsométrica de filmes de PEDOT:DS

O uso de elipsometria em filmes de polímeros condutores é um método estabelecido que permite aceder aos parâmetros óticos do mesmo, nomeadamente o índice de refração, e coeficiente de extinção, assim como à espessura dos filmes. Foram realizados ensaios elipsométricos sobre filmes de PEDOT:DS sintetizados por via potenciostática com um crescimento de 60 segundos após uma sequência de varrimento de potencial em  $\text{LiClO}_4$  nas mesmas condições usadas anteriormente. O ensaio foi realizado *ex-situ*, ou seja, foram medidos os parâmetros óticos do substrato, que neste caso foi o mesmo elétrodo de platina utilizado para a caracterização eletroquímica, de seguida procedeu-se à modificação do elétrodo com PEDOT:DS, o qual foi submetido a 31 ciclos de varrimento de potencial em  $\text{LiClO}_4$  segundo as mesmas condições utilizadas anteriormente. Finalmente foram retirados os valores experimentais de  $\Psi$  e  $\Delta$  após uma descarga do elétrodo a um potencial de -0.90 V durante 120 segundos, e posteriormente os valores após a carga do elétrodo a 0.80 V, também durante 120 segundos. Em ambos os casos o filme foi seco rapidamente em corrente de azoto previamente à medição. A determinação dos parâmetros óticos foi feita através do ajuste aos valores experimentais. Os parâmetros óticos obtidos para a platina não modificada encontram-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros óticos para o elétrodo de platina utilizado no ensaio.

$\theta$ [°]	$\Psi_{\text{exp}}$ [°]	$\Delta_{\text{exp}}$ [°]	$n_{\text{sub}}$	$k_{\text{sub}}$
60	38.66	148.03	1.94	4.41
65	37.01	139.26	2.00	4.40

Após a modificação do substrato e o subsequente tratamento descrito no parágrafo anterior, foram obtidos os dados experimentais presentes na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Resultados experimentais obtidos para um elétrodo modificado com PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 60$  s) após sequência de varrimentos de potencial em  $\text{LiClO}_4$  e aplicação de -0.90 ou 0.80 V durante 120 segundos.

E [V]	$\theta$ [°]	$\Psi_{\text{exp}}$ [°]	$\Delta_{\text{exp}}$ [°]
-0.90	60	50.20	235.48
	65	52.89	254.96
0.80	60	65.71	220.97
	65	72.21	242.05

Os dados obtidos ajuste simulado encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Parâmetros óticos obtidos para um elétrodo modificado com PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 60$  s) após sequência de varrimentos de potencial em  $\text{LiClO}_4$  e aplicação de -0.90 ou 0.80 V durante 120 segundos.

E [V]	$n_{\text{sim}}$	$k_{\text{sim}}$	$l_{\text{sim}}$ [nm]	$\theta$ [°]	$\Psi_{\text{sim}}$ [°]	$\Delta_{\text{sim}}$ [°]	$\delta_{\text{total}}^4$ [°]
-0.90	1.45	0.112	157.30	60	49.63	236.41	1.85
				65	52.95	254.67	
0.80	1.47	0.119	134.00	60	65.20	223.89	3.74
				65	72.49	242.08	

<sup>4</sup> O erro total equivale à soma dos desvios entre os valores  $\Psi$  e  $\Delta$  experimentais e simulados.

Os resultados obtidos para este filme específico permitem concluir que quando o mesmo se oxida, ocorre uma diminuição da sua espessura, com cerca de 15% de contração do filme no estado oxidado. É possível afirmar que a razão da diminuição de espessura encontra-se na expulsão de solvente e catião, dado que no estado oxidado o polímero possui uma massa menor do que no estado reduzido, Figura 4.8, e é ainda observada uma deflexão negativa, Figura 4.20. A respeito dos restantes parâmetros óticos, a variação para o índice de refração observada pode ser considerada não significativa. Os valores de índice de refração e coeficiente de extinção são comparáveis com os valores de literatura para polímeros condutores [67–70]. O valor de coeficiente de extinção ao comprimento de onda estudado, 632.80 nm, está relacionado com o número de transportadores de carga que, por sua vez, está relacionado com a condutividade de um filme condutor. Uma última nota em relação às medidas efetuadas, é estas terem sido levadas a cabo *ex-situ* o que não é representativo do sistema puramente oxidado ou reduzido, e o facto da espessura dos filmes poliméricos ser mais elevada quando se encontram imersos em eletrólito [71].

# Capítulo 5

Conclusões e perspectivas futuras



## 5. Conclusões e perspectivas futuras

O trabalho realizado ao longo desta dissertação teve como objetivo a procura de novos materiais de cátodo para baterias de íão metálico com base em polímeros condutores. Para além do novo material, foi também estudada a viabilidade do uso de magnésio como íão metálico alternativo ao lítio em baterias.

Foi estudado apenas o PEDOT:DS devido às propriedades eletroquímicas de interesse do PEDOT, entre as quais se destacam a sua condutividade e robustez, e o DS enquanto polianião dopante devido à possibilidade de compensar de carga de dicatiões. Em conjunto o polímero PEDOT:DS pode apresentar a capacidade de realizar dopagem pseudocatiónica o que permite a sua aplicação em materiais de cátodo em baterias de íão metálico. Assim, foi estudado em detalhe o processo de conversão redox do PEDOT:DS em  $\text{LiClO}_4$  como referência, e  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  como eletrólito de suporte em acetonitrilo. Os filmes sintetizados mostram reprodutibilidade entre os múltiplos ensaios realizados, podendo-se considerar que o PEDOT:DS é uma matriz estável eletroquímica e quimicamente. Recorreram-se a várias técnicas do domínio eletroquímico e ótico para estudar em detalhe o processo de conversão redox do PEDOT:DS na presença dos diferentes eletrólitos, sendo estas a voltametria cíclica, o EQCM e o PBD. Por fim de modo a obter informação acerca das propriedades óticas do filme foi empregue elipsometria *ex-situ* a ângulos de incidência de  $60^\circ$  e  $65^\circ$ .

Foi demonstrado que o processo de eletropolimerização envolve várias etapas distintas: a formação de radicais catião, a nucleação sobre o substrato e o crescimento do filme polimérico. O trabalho realizado levou a um aprofundamento da influência do modo e dos parâmetros de síntese sobre as características do filme polimérico. Foi concluído que o modo de síntese pode influenciar a estrutura do filme polimérico obtido, sendo que os polímeros sintetizados por via galvanostática apresentam uma maior porosidade face aos polímeros sintetizados por via potenciostática.

Através da análise por PBD de um filme sintetizado potenciostaticamente durante 60 segundos, observou-se que ocorre o processo de dopagem pseudocatiónica em  $\text{LiClO}_4$  durante o processo de conversão redox de filmes de PEDOT:DS. Contudo na presença de  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  observa-se a prevalência da incorporação e expulsão de anião perclorato, levando à indicação que este eletrólito em conjunto com PEDOT:DS não é um bom candidato para a aplicação destinada. A análise subsequente por convolução temporal sobre os resultados de deflexão obtidos permitiram quantificar a participação de cada fluxo iónico durante a conversão do PEDOT:DS. Para a primeira sequência a  $\text{LiClO}_4$  foi estimada uma participação geral de 44% por parte do fluxo catiónico, sendo este desempenho relativamente fraco para a aplicação a que o material se destina. Isto foi justificado pela possível ocorrência da dopagem não completa pelo polianião durante a síntese do filme polimérico, sendo formado PEDOT, o qual permuta apenas anião. Quanto ao  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  foi calculada uma participação de 68% por parte do anião para os fluxos iónicos, o que não se pretende. Finalmente, na última exposição a  $\text{LiClO}_4$  observou-se uma participação de 93% por parte do fluxo catiónico, o que indica a ocorrência da modificação do polímero após o ensaio em  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  que terá inibido as regiões do polímero não dopadas originalmente por DS. Os estudos realizados apontam para que o  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  não seja um eletrólito adequado ao fim pretendido devido à possibilidade do íão  $\text{Mg}^{2+}$  causar modificações na estrutura do polímero, bloqueando locais de condução dos segmentos poliméricos o que leva a que o filme apresente um carácter mais isolador previamente à exposição a  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ .

Relativamente aos estudos elipsométricos realizados para um filme sintetizado nas mesmas condições referidas no parágrafo anterior, foi possível estimar os valores de índice de refração,  $n$ , coeficiente de extinção,  $k$ , e espessura,  $l$ , através de elipsometria *ex-situ* a vários ângulos de incidência. Considerando que o filme é constituído por uma camada homogénea e isotrópica, foram obtidos os valores de  $n, k$  e  $l$ ,

respetivamente, de 1.45, 0.112 e 157 nm para o filme no estado reduzido e 1.47, 0.119 e 134 nm para o filme no estado oxidado.

Visto que os estudos realizados ao longo desta dissertação indicam que catiões bivalentes não apresentam o comportamento desejado para aplicação em baterias de ião metálico, em estudos futuros seria interessante continuar a explorar alternativas ao ião lítio, recorrendo a catiões monovalentes, como o sódio, já em estudo pela comunidade científica. O último já foi estudado com um polímero similar, PEDOT:PSS, por Santos [30] que mostrou que o desempenho para o mesmo filme na presença de catião sódio era superior ao desempenho com catião lítio. Para além disso, seria também interessante estudar a morfologia dos filmes por microscopia de força atômica antes e após o condicionamento elétrico no meio em estudo.

# Capítulo 6

Referências bibliográficas



## 6. Referências bibliográficas

- [1] C. Li, D. Chen, Y. Li, F. Li, R. Li, Q. Wu, X. Liu, J. Wei, S. He, B. Zhou, S. Allen, Exploring the interaction between renewables and energy storage for zero-carbon electricity systems, *Energy*. 261 (2022) 125247. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125247>.
- [2] R. Puertas, L. Marti, Renewable energy production capacity and consumption in Europe, *Science of The Total Environment*. 853 (2022) 158592. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158592>.
- [3] The European Parliament and the Council of the European Union, Directive 2009/28/EC, (2009).
- [4] The European Parliament and the Council of the European Union, Directive 2018/2001, (2018).
- [5] C. Chaves, E. Pereira, P. Ferreira, A. Guerner Dias, Concerns about lithium extraction: A review and application for Portugal, *The Extractive Industries and Society*. 8 (2021) 100928. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100928>.
- [6] J.R. Rumble, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 102nd Edition (Internet Version 2021), CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, Florida, 2021.
- [7] G. Tian, G. Yuan, A. Aleksandrov, T. Zhang, Z. Li, A.M. Fathollahi-Fard, M. Ivanov, Recycling of spent Lithium-ion Batteries: A comprehensive review for identification of main challenges and future research trends, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 53 (2022) 102447. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102447>.
- [8] E.M. Leon, S.A. Miller, An applied analysis of the recyclability of electric vehicle battery packs, *Resources, Conservation and Recycling*. 157 (2020) 104593. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104593>.
- [9] T.E. Graedel, J. Allwood, J.-P. Birat, M. Buchert, C. Hagelüken, B.K. Reck, S.F. Sibley, G. Sonnemann, What Do We Know About Metal Recycling Rates?, *Journal of Industrial Ecology*. 15 (2011) 355–366. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00342.x>.
- [10] H. Kim, H. Kim, Z. Ding, M.H. Lee, K. Lim, G. Yoon, K. Kang, Recent Progress in Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600943. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600943>.
- [11] R. Dominko, J. Bitenc, R. Berthelot, M. Gauthier, G. Pagot, V. Di Noto, Magnesium batteries: Current picture and missing pieces of the puzzle, *Journal of Power Sources*. 478 (2020) 229027. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229027>.
- [12] M. Asif, S. Kilian, M. Rashad, Uncovering electrochemistries of rechargeable magnesium-ion batteries at low and high temperatures, *Energy Storage Materials*. 42 (2021) 129–144. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.031>.
- [13] Z. Zhang, Y. Li, G. Zhao, L. Zhu, Y. Sun, F. Besenbacher, M. Yu, Rechargeable Mg-Ion Full Battery System with High Capacity and High Rate, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 13 (2021) 40451–40459. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06106>.
- [14] D. Wu, J. Zeng, H. Hua, J. Wu, Y. Yang, J. Zhao, NaV6O15: A promising cathode material for insertion/extraction of Mg<sup>2+</sup> with excellent cycling performance, *Nano Res.* 13 (2020) 335–343. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2602-6>.
- [15] R. Boddula, Inamuddin, R. Pothu, A. Asiri, eds., *Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications*, First edition, Scrivener Publishing, Wiley, Hoboken, NJ, 2020.
- [16] J. Garche, ed., *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, First Edition, Elsevier Science, Amsterdam, 2009.
- [17] D. Lin, Y. Liu, Y. Cui, Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries, *Nature Nanotech.* 12 (2017) 194–206. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16>.

- [18] Southampton Electrochemistry Group, ed., *Instrumental Methods in Electrochemistry*, First Edition, E. Horwood ; Halsted Press, Chichester : New York, 1985.
- [19] G. Inzelt, *Conducting Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-27621-7>.
- [20] D. Gochnauer, T. Gilani, *Conduction Mechanism in Electrically Conducting Polymers*, *AJUR*. 14 (2018). <https://doi.org/10.33697/ajur.2018.006>.
- [21] J.L. Brédas, G.B. Street, Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 309–315. <https://doi.org/10.1021/ar00118a005>.
- [22] M.D. Imisides, R. John, P.J. Riley, G.G. Wallace, The use of electropolymerization to produce new sensing surfaces: A review emphasizing electrode position of heteroaromatic compounds, *Electroanalysis*. 3 (1991) 879–889. <https://doi.org/10.1002/elan.1140030903>.
- [23] L. Groenendaal, G. Zotti, P.-H. Aubert, S.M. Waybright, J.R. Reynolds, *Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives*, *Adv. Mater.* 15 (2003) 855–879. <https://doi.org/10.1002/adma.200300376>.
- [24] H. Randriamahazaka, V. Noël, C. Chevrot, Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 472 (1999) 103–111. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00258-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00258-2).
- [25] F. Jonas, L. Schrader, Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes, *Synthetic Metals*. 41 (1991) 831–836. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91506-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91506-6).
- [26] H. Yamato, M. Ohwa, W. Wernet, Stability of polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for biosensor application, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 397 (1995) 163–170. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04156-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04156-8).
- [27] A.I. Melato, Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Electrocatalíticas de Eléctrodos Modificados por Filmes de Poli (3,4-etilenodioxítiofeno), *Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa*, 2009.
- [28] P. Sakunpongpitiporn, K. Phasukson, N. Paradee, A. Sirivat, Facile synthesis of highly conductive PEDOT:PSS *via* surfactant templates, *RSC Adv.* 9 (2019) 6363–6378. <https://doi.org/10.1039/C8RA08801B>.
- [29] M. Lefebvre, Z. Qi, D. Rana, P.G. Pickup, Chemical Synthesis, Characterization, and Electrochemical Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene-4-sulfonate) Composites, *Chem. Mater.* 11 (1999) 262–268. <https://doi.org/10.1021/cm9804618>.
- [30] D. Santos, *Desenvolvimento de Materiais de Cátodo à base de Polímeros Condutores para Baterias de Ião Sódio*, *Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa*, 2018.
- [31] L. Zhan, Z. Song, J. Zhang, J. Tang, H. Zhan, Y. Zhou, C. Zhan, PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 8319–8323. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.053>.
- [32] M. Girtan, R. Mallet, M. Socol, A. Stanculescu, On the Physical Properties PEDOT:PSS Thin Films, *Materials Today Communications*. 22 (2020) 100735. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100735>.
- [33] P.J. Molino, L. Garcia, E.M. Stewart, M. Lamaze, B. Zhang, A.R. Harris, P. Winberg, G.G. Wallace, PEDOT doped with algal, mammalian and synthetic dopants: polymer properties, protein and cell interactions, and influence of electrical stimulation on neuronal cell differentiation, *Biomater. Sci.* 6 (2018) 1250–1261. <https://doi.org/10.1039/C7BM01156C>.
- [34] D.G. Harman, R. Gorkin, L. Stevens, B. Thompson, K. Wagner, B. Weng, J.H.Y. Chung, M. in het Panhuis, G.G. Wallace, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):dextran sulfate (PEDOT:DS) – A highly processable conductive organic biopolymer, *Acta Biomaterialia*. 14 (2015) 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.11.049>.

- [35] A.R. Harris, P.J. Molino, R.M.I. Kapsa, G.M. Clark, A.G. Paolini, G.G. Wallace, Effective area and charge density of dextran sulphate doped PEDOT modified electrodes, *Synthetic Metals*. 220 (2016) 394–401. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.07.010>.
- [36] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, First Edition, Oxford University Press, New York, 1993.
- [37] R. Holze, *Experimental Electrochemistry: A Laboratory Textbook*, Second Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.
- [38] A. Viana, *Estruturas, Superfícies e Caracterização de Interfaces*, (2020).
- [39] G.G. Láng, C.A. Barbero, *Laser Techniques for the Study of Electrode Processes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-27651-4>.
- [40] E. Vieil, K. Meerholz, T. Matencio, J. Heinze, Mass transfer and convolution. Part II. In situ optical beam deflection study of ionic exchanges between polyphenylene films and a 1:1 electrolyte, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 368 (1994) 183–191. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03110-B](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03110-B).
- [41] J.P. Correia, E. Vieil, L.M. Abrantes, Electropolymerization of 3-methylthiophene studied by multiframe convolution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 573 (2004) 299–306. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.06.036>.
- [42] L.M. Abrantes, J.P. Correia, On the initiation and growth of polymer films onto electrode surfaces, *Electrochimica Acta*. (1999) 10. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00299-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00299-0).
- [43] C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kötz, Direct In Situ Evidence for Proton/Anion Exchange in Polyaniline Films by Means of Probe Beam Deflection, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 669–672. <https://doi.org/10.1149/1.2085655>.
- [44] P.A. Christensen, A. Hamnett, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, First Edition, Blackie Academic & Professional, London ; New York, 1994.
- [45] CH Instruments, CHI400C Series, (2013). <https://www.chinstruments.com/chi400.shtml> (accedido a 11 de junho de 2022).
- [46] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, First Edition, Maruzen, Tokyo, 2003.
- [47] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second Edition, Wiley, New York, 2001.
- [48] H.G. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry*, First Edition, Academic Press, Boston, 1993.
- [49] H.G. Tompkins, E.A. Irene, eds., *Handbook of Ellipsometry*, First Edition, William Andrew Pub. ; Springer, Norwich, NY : Heidelberg, Germany, 2005.
- [50] E. Kondoh, Ellipsometry Spreadsheet, (1999). <https://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~kondoh/ellipstri.zip> (accedido a 23 de maio de 2022).
- [51] ORCID, Luís Almeida ORCID Page, (2022). <https://orcid.org/0000-0003-0284-252X> (accedido a 11 de junho 2022).
- [52] D.A. Skoog, *Fundamentals of analytical chemistry*, 9th Ed, Cengage - Brooks/Cole, Belmont, CA, 2012.
- [53] S. Kirchmeyer, K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2077. <https://doi.org/10.1039/b417803n>.
- [54] Harris et al. - 2016 - Effective area and charge density of dextran sulph.pdf, (n.d.).
- [55] A.J. Downard, D. Pletcher, A study of the conditions for the electrodeposition of polythiophen in acetonitrile, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 206 (1986) 147–152. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)90264-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)90264-0).
- [56] V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, Y.P. Zaykov, Theory of cyclic voltammetry for electrochemical nucleation and growth, *J Solid State Electrochem.* 22 (2018) 2775–2778. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3989-9>.

- [57] A.R. Hillman, E.F. Mallen, Nucleation and growth of polythiophene films on gold electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 220 (1987) 351–367. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)85121-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85121-5).
- [58] X. Chen, O. Inganäs, Three-Step Redox in Polythiophenes: Evidence from Electrochemistry at an Ultramicroelectrode, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 15202–15206. <https://doi.org/10.1021/jp9601779>.
- [59] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>.
- [60] W. Gao, O. Sel, H. Perrot, Electrochemical and viscoelastic evolution of dodecyl sulfate-doped polypyrrole films during electrochemical cycling, *Electrochimica Acta*. 233 (2017) 262–273. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.051>.
- [61] S. Patra, K. Barai, N. Munichandraiah, Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes, *Synthetic Metals*. 158 (2008) 430–435. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.03.002>.
- [62] V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, Galvanostatic nucleation and growth under diffusion control, *J Solid State Electrochem.* 17 (2013) 1505–1508. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2119-y>.
- [63] L.M. Abrantes, J.P. Correia, A.I. Melato, An ellipsometric study of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis – from the initial stages to thick layers formation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 646 (2010) 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.02.025>.
- [64] J. Barthel, L. Iberl, J. Rossmair, H.J. Gores, B. Kaukal, Conductance of 1,1-electrolytes in acetonitrile solutions from  $-40^{\circ}$  to  $35^{\circ}\text{C}$ , *J Solution Chem.* 19 (1990) 321–337. <https://doi.org/10.1007/BF00648139>.
- [65] O.N. Kalugin, V.N. Agieienko, N.A. Otrushko, V.V. Moroz, Ionic association and solvation in solutions of magnesium and nickel perchlorates in acetonitrile, *Russ. J. Phys. Chem.* 83 (2009) 231–237. <https://doi.org/10.1134/S0036024409020150>.
- [66] S. Gottesfeld, A. Redondo, I. Rubinstein, S.W. Feldberg, Resistance-induced peaks in cyclic voltammograms of systems that can be switched electrochemically between an insulating and conductive state, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 265 (1989) 15–22. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)80177-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)80177-9).
- [67] L.A.A. Pettersson, S. Ghosh, O. Inganäs, Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(4-styrenesulfonate), *Organic Electronics*. 3 (2002) 143–148. [https://doi.org/10.1016/S1566-1199\(02\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S1566-1199(02)00051-4).
- [68] J.P. Correia, L.M. Abrantes, Ellipsometry to Access Structural Information of Electroactive Polymer Films, *MSF*. 455–456 (2004) 657–660. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.455-456.657>.
- [69] Y. Lin, Y. Zhao, Q. Xin, C. Jiang, A. Song, Electrical control of the optical dielectric properties of PEDOT:PSS thin films, *Optical Materials*. 108 (2020) 110435. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110435>.
- [70] D. Mo, Y. Lin, H.Z. Wang, Z. Yu, Optical characterization and dimension determination of polyaniline films, in: M. Razeghi, Y.-S. Park, G.L. Witt (Eds.), San Jose, CA, United States, 1995: p. 117. <https://doi.org/10.1117/12.206860>.
- [71] C. Dingler, R. Walter, B. Gompf, S. Ludwigs, In Situ Monitoring of Optical Constants, Conductivity, and Swelling of PEDOT:PSS from Doped to the Fully Neutral State, *Macromolecules*. 55 (2022) 1600–1608. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02515>.

# Capítulo 7

Anexos



## 7. Anexos

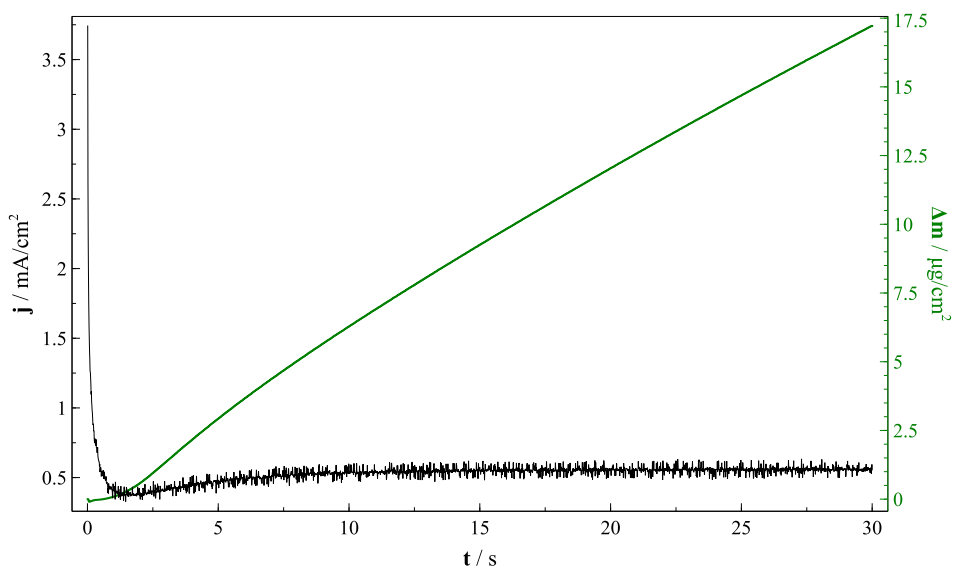


Figura A.1 – Cronoamperograma da síntese de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 30$  s) acompanhado de EQCM,  $Q_g = 16.02$  mC/cm<sup>2</sup>

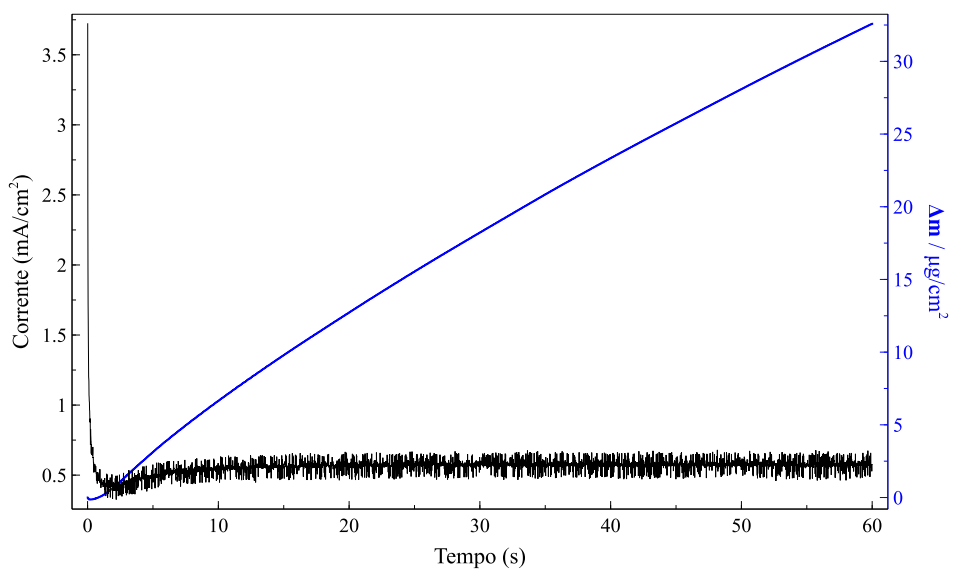


Figura A.2 – Cronoamperograma da síntese de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 60$  s) acompanhado de EQCM,  $Q_g = 36.72$  mC/cm<sup>2</sup>

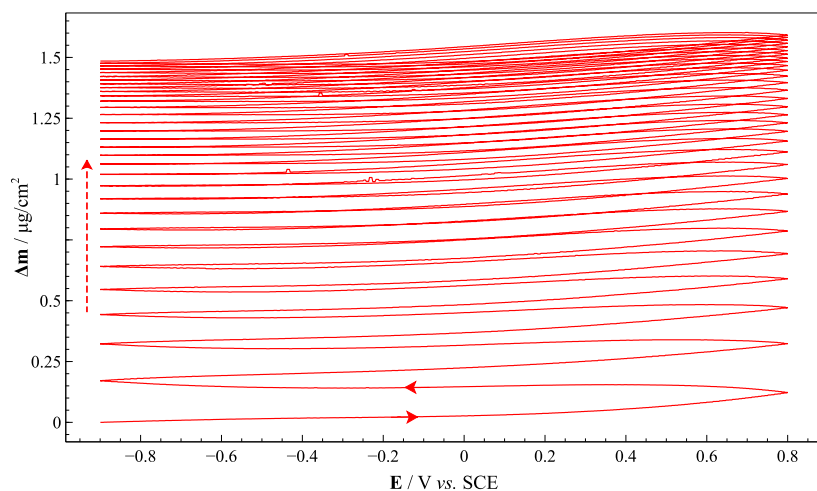


Figura A.3 – Variação de massa obtida para 31 varrimentos a  $\nu = 0.05$  V/s de  $E_{\min} = -0.90$  V,  $E_{\max} = 0.80$  V para elétrodo modificado com PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 30$  s), em  $Mg(ClO_4)_2$ .

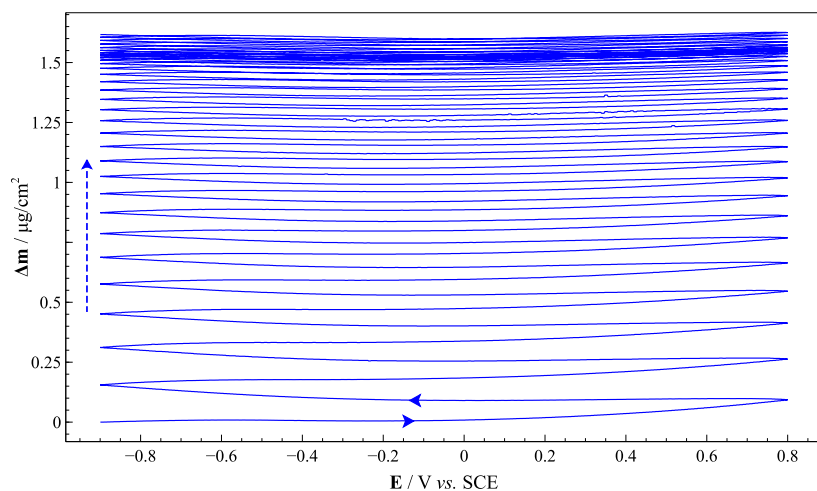


Figura A.4 – Variação de massa obtida para 31 varrimentos a  $\nu = 0.05$  V/s de  $E_{\min} = -0.90$  V,  $E_{\max} = 0.80$  V para elétrodo modificado com PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 30$  s), em  $LiClO_4$  (2ª Sequência).

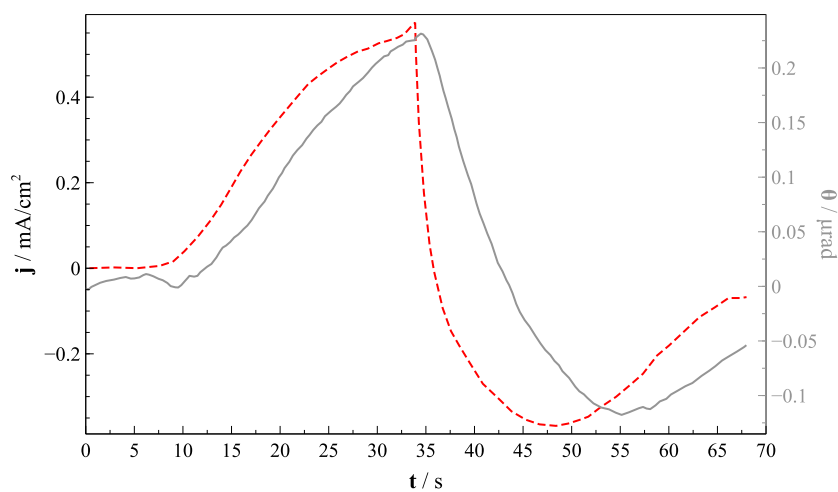


Figura A.5 – Voltamograma em função do tempo a  $\nu = 0.05$  V/s de  $E_{\min} = -0.90$  V,  $E_{\max} = 0.80$  V acompanhado de defletograma de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90$  V e  $t_g = 60$  s) em  $Mg(ClO_4)_2$ .

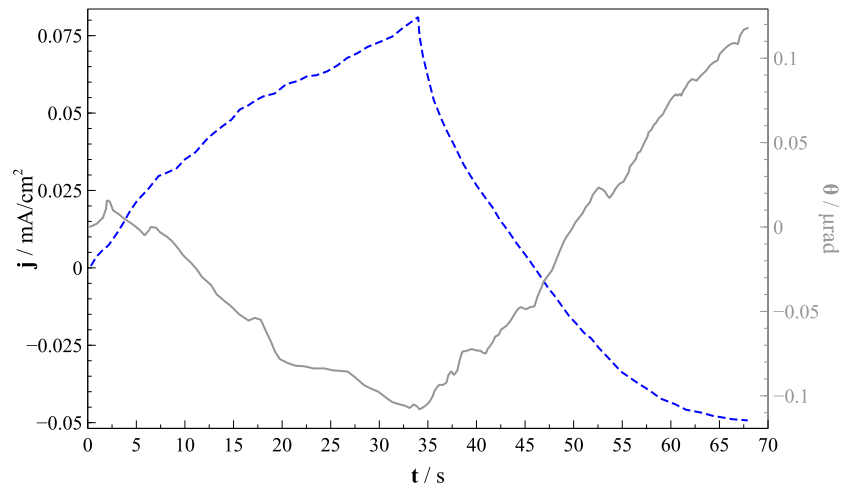


Figura A.6 – Voltamograma em função do tempo a  $v = 50 \text{ mV/s}$  de  $E_{\text{min}} = -0.90 \text{ V}$ ,  $E_{\text{máx}} = 0.80 \text{ V}$  acompanhado de defletograma de PEDOT:DS  $E_g$  ( $E = 0.90 \text{ V}$  e  $t_g = 60 \text{ s}$ ) em  $\text{LiClO}_4$  (2ª Sequência).