



Avaliação das Propriedades Eletroquímicas de Polímeros de Enxofre através de Voltametria Cíclica

Carlos Miguel Ferreira de Almeida

Dissertação final apresentada na
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança

Para obtenção do grau de Mestre em
Energias Renováveis e Eficiência Energética

Outubro de 2015

**Avaliação das Propriedades Eletroquímicas de Polímeros de
Enxofre através de Voltametria Cíclica**

Carlos Miguel Ferreira de Almeida

Dissertação final apresentada na
**Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança**

Para obtenção do grau de Mestre em
Energias Renováveis e Eficiência Energética

Este trabalho foi efetuado sob orientação de:

Professor Doutor Rolando Carlos Pereira Simões Dias

Outubro de 2015

*“Não sei quantas almas tenho.
Cada momento mudei.
Continuamente me estranho.
Nunca me vi nem acabei.
De tanto ser, só tenho alma.
Quem tem alma não tem calma.
Quem vê é só o que vê,
Quem sente não é quem é.”*

Fernando Pessoa, “Não sei quantas almas tenho”.

Agradecimentos

Chegando ao fim desta etapa tive a oportunidade de contar com o apoio de várias pessoas que se revelam essenciais para chegar até aqui. Como tal, nunca as poderei esquecer tanto as que estiveram direta ou indiretamente envolvidas com as minhas conquistas e nesta caminhada a que chamamos de vida. Para a realização deste trabalho gostaria de agradecer:

Em primeiro lugar quero agradecer ao meu Orientador, Professor Doutor Rolando Carlos Pereira Simões Dias por me ter aceitado como seu orientando, pelo seu apoio, disponibilidade e pelos incentivos que foi dando, tal como todos os conhecimentos científicos que me foram transmitidos ao longo deste trabalho, o meu mais sincero obrigado;

Aos Engenheiros e Mestres Hugo Davide Costa e Daniela Oliveira pela sua cooperação na realização deste trabalho;

Ao Professor Doutor Adélio Miguel Magalhães Mendes pela sua amabilidade e atenção tal como ao UPTEC, onde a Doutora Luísa Manuela Madureira Andrade Silva e à Investigadora Andreia Daniela Ferreira da Cruz foram uma preciosa ajuda na temática das Células Solares Sensibilizadas por Corantes (DSC);

Ao departamento de química da ESTIG, principalmente LSRE (*Laboratory of Separation and Reaction Engineering*), pelas instalações, material dispensado nas várias etapas deste trabalho;

Às responsáveis dos laboratórios de Química Analítica e de Processos Químicos, Engenheira Paula Plasencia e Engenheira Maria João Afonso, toda a sua disponibilidade;

À FCT e FEDER, pelo financiamento desta investigação, nomeadamente no âmbito dos programas COMPETE (Project PEstC/EQB/LA0020/2013), QREN/ON2/Project NORTE-07-0162-FEDER-000050 e QREN/ON2/Project NORTE-07-0124-FEDER-0000014 - Polymer Reaction Engineering;

Aos restantes colegas de laboratório pelo apoio e incentivo prestado;

Aos amigos e colegas que em geral me apoiaram nos momentos de maior preocupação, que foram fonte de companhia, motivação e alento para a concretização deste trabalho;

Por último mas não menos importante, quero agradecer à família pela estabilidade, carinho e apoio que me proporcionaram estes últimos tempos, e também aos meus irmãos que por maior que seja a minha ausência, os terei sempre na memória e que podem contar comigo para o que for necessário.

Deixo assim a todos um verdadeiro e sincero obrigado.

Resumo

Neste trabalho foi realizada a avaliação das propriedades eletroquímicas de copolímeros com elevado teor de enxofre, Poli(S-DIB), por voltametria cíclica (CV). Estes materiais poliméricos demonstraram preservar as propriedades eletroquímicas do enxofre com a vantagem de serem processáveis e quimicamente estáveis com potencial para serem usados em cátodos.

Os copolímeros foram sintetizados por vulcanização inversa do enxofre elementar (S) com o monómero divinílico, 1,3-diisopropenilbenzeno (DIB). Foram sintetizados copolímeros com diferentes proporções de S-DIB via polimerização por radicais livres (FRP). Adicionalmente, foram obtidos materiais por polimerização radicalar controlada (CRP), nomeadamente a polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT). Posteriormente foi polimerizado o monómero DIB recorrendo a iniciadores multifuncionais.

O sistema de CV foi estabelecido usando o par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} . A avaliação eletroquímica dos copolímeros por voltametria cíclica foi realizada em eletrólito aquoso e orgânico. No que diz respeito ao eletrólito aquoso, foi utilizada uma solução de ácido perclórico. No eletrólito orgânico foi usado o solvente N,N-dimetilformamida (DMF), aditivado com vários sais. Recorrendo ao eletrólito de DMF e tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBAB) foi possível comparar as propriedades eletroquímicas dos copolímeros e do enxofre. Foi também analisado o comportamento eletroquímico dos copolímeros na presença do sulfeto de lítio (Li_2S).

Os copolímeros foram usados como material ativo em cátodos de células eletroquímicas (baterias) na presença de lítio metálico formando um sistema redox Li-S. Estes copolímeros foram também utilizados em contra elétrodos (cátodos) de células sensibilizadas por corantes (DSC) mesclados com materiais condutores (PEDOT:PSS e carbono condutor). Por último, foram avaliadas as suas propriedades óticas de infravermelho, por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), podendo os copolímeros ser utilizados como material polimérico com elevado índice refrativo (HRIP).

Palavras-chave: enxofre; vulcanização inversa; Poli(S-DIB); voltametria cíclica (CV); propriedades eletroquímicas; cátodos.

Abstract

In this work was performed the assessment of the electrochemical properties of copolymers with high sulfur content, Poly(S-DIB), using cyclic voltammetry (CV). It is shown that these polymeric materials preserve the sulfur electrochemical properties with the advantage of being processable materials, chemically stable and with potential to be used in cathodes.

The copolymers were synthesized through inverse vulcanization of elemental sulfur with the divinyl monomer 1,3-diisopropenylbenzene (DIB). Free radical polymerization (FRP) was considered in the synthesis copolymers with different amounts of S-DIB. Moreover, some materials were polymerized by controlled radical polymerization (CRP), especially the polymerization via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT). Afterwards, the DIB monomer was polymerized using multifunctional initiators.

The CV system was established using the redox pair $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. The electrochemical evaluation by cyclic voltammetry was made in aqueous and organic electrolyte. As far as the aqueous electrolyte is concerned, a perchloric acid solution was used. N,N-dimethylformamide solvent (DMF) doped with different salts was used as organic electrolyte. Using the DMF and tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBAB) it was possible to compare the electrochemical properties of polymers with those correspondent to elemental sulfur. The electrochemical behavior of the copolymers in the presence of lithium sulfide (LiS_2) was also studied.

The copolymers were used as cathode active material in electrochemical cells (batteries) in the presence of lithium metal forming a redox Li-S system. These copolymers were also used in counter-electrodes (cathodes) in Dye-sensitized Solar Cells (DSC) mixed with conducting materials (PEDOT:PSS and conductive carbon). Finally, the IR optical properties were evaluated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The copolymers may be used as an high-refractive-index polymer.

Keywords: sulfur; inverse vulcanization; Poly(S-DIB); cyclic voltammetry (CV); electrochemical properties; cathodes.

Índice

| | |
|---|------|
| Agradecimentos | I |
| Resumo | III |
| Abstract..... | V |
| Índice de Figuras | XI |
| Índice de Tabelas | XXII |
| Lista de Anexos | XXIV |
| Lista de Símbolos | XXV |
| Lista de Abreviaturas..... | XXIX |
| Capítulo 1 | 1 |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Motivação..... | 1 |
| 1.2. Objetivos | 2 |
| 1.3. Disposição do trabalho | 3 |
| Capítulo 2 | 6 |
| 2. Enquadramento Teórico | 6 |
| 2.1. Enxofre como matéria-prima..... | 6 |
| 2.2. Baterias com base no sistema eletroquímico Li-S..... | 7 |
| 2.3. Desenvolvimento de materiais contendo enxofre para baterias Li-S | 11 |
| 2.3.1. Materiais compósitos <i>Core-Shell</i> | 11 |
| 2.3.2. Materiais compósitos <i>Yolk-Shell</i> | 12 |
| 2.3.3. Materiais compósitos <i>Self-Weaving MWCNT</i> | 13 |
| 2.3.4. Materiais compósitos à base de grafeno (2D/3D) | 13 |
| 2.3.5. Materiais compósitos à base de carbono poroso com estrutura hierárquica..... | 14 |
| 2.4. Polimerização de materiais com enxofre..... | 15 |

| | |
|---|----|
| 2.4.1. Polimerização por abertura de anel (ROP)..... | 16 |
| 2.4.2. Polimerização por vulcanização inversa do enxofre | 17 |
| 2.4.3. Polimerização de copolímeros com elevado teor de enxofre por CRP via RAFT..... | 19 |
| 2.4.4. Eletroquímica dos copolímeros com elevado teor de enxofre com reticulação DIB em sistemas Li-S | 20 |
| Capítulo 3 | 22 |
| 3. Instrumentação e Materiais | 22 |
| 3.1. Reagentes e instrumentação utilizada nas sínteses dos Poli(S-DIB)..... | 22 |
| 3.2. Materiais utilizados noutras sínteses | 23 |
| 3.3. Materiais utilizados em voltametria cíclica..... | 23 |
| 3.4. Instrumentação utilizada nos testes de voltametria cíclica..... | 25 |
| 3.5. Materiais utilizados na produção de células eletroquímicas | 30 |
| 3.6. Materiais utilizados na produção de DSC | 31 |
| 3.7. Instrumentação utilizada nas análises FTIR e produção de materiais com aplicações óticas de IV | 33 |
| Capítulo 4 | 35 |
| 4. Sínteses de Polímeros por Vulcanização Inversa do Enxofre e por CRP-RAFT.... | 35 |
| 4.1. Listagem dos copolímeros Poli(S-DIB) utilizados..... | 35 |
| 4.2. Síntese de copolímeros Poli(S-DIB) por vulcanização inversa (FRP)..... | 37 |
| 4.3. Síntese de copolímeros de Poli(S-DIB) por CRP via RAFT | 40 |
| 4.4. Polimerização do monómero divinílico 1,3-diisopropenilbenzeno..... | 42 |
| 4.5. Conclusões..... | 45 |
| Capítulo 5 | 46 |
| 5. Avaliação das Propriedades Eletroquímicas dos Copolímeros à Base de Enxofre . | 46 |
| 5.1. Voltametria cíclica | 46 |
| 5.2. Sistema de voltametria cíclica | 49 |
| 5.3. Voltametria cíclica clássica - sistema redox Fe^{2+}/Fe^{3+} | 51 |

| | |
|--|-----|
| 5.3.1. Influência da concentração das espécies eletroquímicas no eletrólito | 53 |
| 5.3.2. Impacto da configuração dos elétrodos nas medições | 54 |
| 5.3.3. Voltametria hidrodinâmica..... | 56 |
| 5.4. Preparação das pastas/filmes para aplicação nos elétrodos..... | 58 |
| 5.5. Propriedades eletroquímicas do S ₈ e copolímeros em eletrólito aquoso de HClO ₄ | 59 |
| 5.6. Propriedades eletroquímicas do S ₈ em solvente orgânico..... | 63 |
| 5.7. Propriedades eletroquímicas do S ₈ em DMF e TBAB | 67 |
| 5.8. Propriedades eletroquímicas dos copolímeros à base de S ₈ sintetizados no âmbito do trabalho anterior em DMF e TBAB | 73 |
| 5.9. Propriedades eletroquímicas dos copolímeros à base de S ₈ sintetizados com diferentes quantidades de reagentes (S-DIB) em DMF e TBAB | 79 |
| 5.10. Propriedades eletroquímicas dos copolímeros sintetizados por CRP via RAFT em DMF e TBAB | 82 |
| 5.11. Comportamento eletroquímico do Poli(S-DIB) na presença do sulfeto de lítio (Li ₂ S) | 87 |
| 5.12. Conclusões..... | 89 |
| Capítulo 6 | 92 |
| 6. Estudo de Aplicações Integrando Copolímeros com Elevado Teor de Enxofre | 92 |
| 6.1. Integração de copolímeros com elevado teor de enxofre em cátodos de baterias Li-S | 92 |
| 6.1.1. Preparação dos constituintes das células eletroquímicas | 93 |
| 6.1.2. Montagem das células eletroquímicas..... | 97 |
| 6.1.3. Medições e resultados | 100 |
| 6.2. Integração de copolímeros com elevado teor de enxofre em cátodos para DSC | 103 |
| 6.2.1. Preparação dos constituintes das DSC | 106 |
| 6.2.2. Montagem da célula DSC | 111 |
| 6.2.3. Medições e resultados | 112 |

| | |
|--|-----|
| 6.3. Materiais baseados em copolímeros de enxofre para aplicações em ótica de IV | 115 |
| 6.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos copolímeros Poli(S-DIB)..... | 116 |
| 6.3.2. Produção da lente e resultados | 118 |
| 6.4. Conclusões..... | 119 |
| Capítulo 7 | 121 |
| 7. Conclusões Finais e Trabalhos Futuros..... | 121 |
| 7.1. Conclusões finais..... | 121 |
| 7.2. Trabalhos futuros..... | 123 |
| 7. Referências Bibliográficas | 125 |
| A. Anexos..... | i |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.1: Depósitos de enxofre a céu aberto – a) armazenado em blocos de várias toneladas; b) depósito de enxofre após hidrodesulfurização de derivados do petróleo [1, 4]. | 7 |
| Figura 2.2: Ilustração de uma bateria com sistema eletroquímico Lítio-Enxofre (Li-S) [9]. | 8 |
| Figura 2.3: Estrutura <i>core-shell</i> S@PTh para compósitos com revestimento de PTh e núcleo ativo de enxofre [16]. | 12 |
| Figura 2.4: Estrutura <i>yolk-shell</i> para compósitos com revestimento de TiO ₂ e núcleo ativo de enxofre S@TiO ₂ [20]. | 13 |
| Figura 2.5: Ilustração das estratégias típicas para cátodos de enxofre (S) para baterias Li-S com as características e propriedades correspondentes [13]. | 15 |
| Figura 2.6: Esquema do ROP térmico - formação de dirradicais de enxofre polimérico, a cerca de 159 °C os anéis de S ₈ quebram e formam cadeias lineares com radicais nas extremidades, nesta fase ocorre mudança de cor de castanho para laranja [1]. | 16 |
| Figura 2.7: Processo de vulcanização direta ou convencional comparativamente ao processo de vulcanização inversa, observa-se que na vulcanização convencional a reticulação das cadeias de dienos por intermédio de enxofre, no processo de vulcanização inversa, as cadeias lineares de enxofre são reticuladas por intermédio do monómero divinílico DIB [2]. | 17 |
| Figura 2.8: Diagrama da copolimerização do enxofre com DIB com a formação de copolímeros de enxofre quimicamente estáveis com reticulação química por meio do DIB [1]. | 18 |
| Figura 2.9: Comparação entre – a) polímeros com polimerização radicalar livre (FRP) e polimerização radicalar controlada CRP-RAFT; b) e estrutura típica do agente RAFT. | 19 |
| Figura 2.10: Proposta de esquema eletroquímico dos copolímeros de enxofre em baterias Li-S a) e equilíbrio proposto entre polissulfetos de baixa ordem e organossulfetos produtos de descarga, no qual maior composição de DIB favorece a formação de polissulfetos solúveis de ordem superior b) [33]. | 21 |
| Figura 3.1: Enxofre sob a forma de S ₈ | 22 |
| Figura 3.2: 1,3-diisopropenilbenzeno (DIB). | 22 |
| Figura 3.3: 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid (DDMAT). | 22 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.4: 2,2'-azobis (2-metil-propionitrilo) (AIBN)..... | 23 |
| Figura 3.5: Peróxido de benzoílo (BPO). | 23 |
| Figura 3.6: Cloreto de ferro (III). | 24 |
| Figura 3.7: Cloreto de ferro (II) tetra-hidratado. | 24 |
| Figura 3.8: Carbono Condutor C65. | 24 |
| Figura 3.9: Polietileno (PE). | 24 |
| Figura 3.10: N,N-dimetilformamida (DMF). | 25 |
| Figura 3.11: Tiosulfato de amónio. | 25 |
| Figura 3.12: Brometo de lítio. | 25 |
| Figura 3.13: Fluoreto de amónio. | 25 |
| Figura 3.14: Tetrafluoroborato de tetrabutílamónio (TBAB)..... | 25 |
| Figura 3.15: Sulfeto de lítio. | 25 |
| Figura 3.16: Potenciostato - XPOT da ZAHNER. | 26 |
| Figura 3.17: <i>Software Power-Potentiostats Inspector V 8.1</i> da ZAHNER. | 26 |
| Figura 3.18: Eléctodos de grafite. | 27 |
| Figura 3.19: Eléctrodo de platina (Pt) de 4 cm ² da <i>Sensortech</i> | 27 |
| Figura 3.20: Eléctrodo de aço de 4 mm de diâmetro. | 28 |
| Figura 3.21: Eléctrodo com sistema de referência Ag/AgCl da <i>Sensortech</i> | 28 |
| Figura 3.22: Eléctrodo de platina (Pt) da <i>Metrohm</i> | 29 |
| Figura 3.23: Eléctrodo de carbono vítreo (GC) da <i>Metrohm</i> | 29 |
| Figura 3.24: 1,4-dioxano. | 31 |
| Figura 3.25: Vidro com substrato TFO (2×5 cm). | 31 |
| Figura 3.26: PEDOT:PSS sintetizado em trabalhos paralelos no LSRE. | 31 |
| Figura 3.27: Pasta de dióxido de titânio (TiO ₂ , Ti-Nanoxide T/Sp, <i>SOLARONIX</i>). | 32 |
| Figura 3.28: Amora preta silvestre (Género <i>Rubus</i>). | 32 |
| Figura 3.29: Iodo. | 32 |
| Figura 3.30: Iodeto potássico. | 33 |
| Figura 3.31: Acetonitrilo (ACN). | 33 |
| Figura 3.32: Etilenoglicol. | 33 |
| Figura 3.33: Espectrómetro MB series da <i>ABB Bomem</i> | 34 |
| Figura 3.34: Célula OMNI-CELL da <i>Specac</i> | 34 |
| Figura 3.35: Janelas de cristais de cloreto de sódio (NaCl). | 34 |
| Figura 3.36: Prensa manual hidráulica de 15 toneladas da <i>Specac</i> | 34 |
| Figura 3.37: Molde evacuável para <i>pellet</i> de 13 mm da <i>Specac</i> | 34 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.38: Suporte de disco de 13 mm com montagem retangular da <i>Specac</i> | 34 |
| Figura 4.1: Copolímeros com elevado teor de enxofre anteriormente sintetizados e analisados - a) Poli(S-DIB) 4; b) Poli(S-DIB) 6; c) Poli(S-DIB) 9; d) Poli(S-DIB) 10; e) Poli(S-DIB) 11; f) Poli(S-DIB) 12. | 35 |
| Figura 4.2: Diferentes etapas de produção dos copolímeros com elevado teor de enxofre por vulcanização inversa com DIB - a) enxofre fundido a 120 °C; b) quebra dos anéis ortorrômnicos de S ₈ e formação de cadeias lineares com radicais a 160 °C; c) adição DIB e) copolimerização do S ₈ com o DIB a 185 °C; e) copolimerização terminada; f) produto final pronto a utilizar. | 37 |
| Figura 4.3: Copolímeros sintetizados com diferentes quantidades iniciais de reagentes - a) 5% DIB; b) 10% DIB; 35% DIB; 50% DIB; e) 75% DIB). | 38 |
| Figura 4.4: Mistura de S ₈ e DDMAT como agente RAFT na fração mássica de $\frac{1}{50}$ partindo do pressuposto (padrão) de 1 mol de agente RAFT/radical tendo em conta a formação de cadeias lineares com formação de dirradicais | 40 |
| Figura 4.5: <i>Sampling</i> realizado ao Poli(S-DIB) $\frac{1}{25}$ RAFT demonstrando a transição de coloração o longo do período reacional - a) 15 minutos; b) 30 minutos; c) 1 hora; d) 2 horas; e) 4 horas; f) 6 horas. | 41 |
| Figura 4.6: <i>Sampling</i> realizado ao Poli(S-DIB) $\frac{1}{50}$ RAFT demonstrando a transição de coloração ao longo do período reacional - a) 15 minutos; b) 30 minutos; c) 1 hora; d) 2 horas; e) 4 horas; f) 6 horas. | 42 |
| Figura 4.7: <i>Sampling</i> realizado ao Poli(S-DIB) $\frac{1}{100}$ RAFT demonstrando a transição de coloração ao longo do período reacional - a) 15 minutos; b) 30 minutos; c) 1 hora; d) 2 horas; e) 4 horas; f) 6 horas. | 42 |
| Figura 4.8: Mistura reacional de 1,3-diisopropenilbenzeno, tolueno e AIBN após reação, onde não se verifica a formação de gel. | 43 |
| Figura 4.9: Mistura reacional de 1,3-diisopropenilbenzeno e BPO onde não se verifica a formação de gel. | 43 |
| Figura 4.10: Mistura reacional de 1,3-diisopropenilbenzeno e BPO passados três meses desde a tentativa de síntese onde se verifica a formação de um gel. | 43 |
| Figura 5.1: Sinais de voltametria cíclica - a) sinal de excitação usado varrendo o potencial de -0,8 a 0,2 V com um declive de 50 mV·s ⁻¹ composto por dois ciclos; b) | |

| | |
|---|----|
| esquema de um voltamograma cíclico de um processo reversível de redução-oxidação por via de um eletrão. | 47 |
| Figura 5.2: Esquema básico de montagem e funcionamento de um sistema de análise eletroquímica por voltametria cíclica composto por célula eletroquímica (elétrodos, eletrólito e sistema de purga), potenciostato e computador com <i>software</i> de interface..... | 50 |
| Figura 5.3: Sistema de análise eletroquímica de voltametria cíclica composto por célula eletroquímica (elétrodos, eletrólito e sistema de purga), potenciostato XPOT da ZAHNER e <i>software</i> de interface <i>Power-Potentiostats Inspector V 8.1</i> da ZAHNER. | 50 |
| Figura 5.4: Montagem da célula eletroquímica com elétrodos de platina da <i>Sensortechnik</i> de 4 cm ² (WE), elétrodos de grafite como RE e CE em eletrólito aquoso de 0,5 M de HCl, 0,1 M de FeCl ₃ e 0,1 M de FeCl ₂ · 4H ₂ O (S1)..... | 52 |
| Figura 5.5: Voltamograma cíclico do sistema redox Fe ²⁺ /Fe ³⁺ com varrimento único a 50 mV·s ⁻¹ utilizando elétrodo de platina <i>Sensortechnik</i> de 4 cm ² (WE) em eletrólito de solução aquosa de 0,1 M de FeCl ₂ · 4H ₂ O, 0,1 M de FeCl ₃ e 0,5 M de HCl (S1) a 25 °C. | 52 |
| Figura 5.6: Voltamograma cíclico do sistema redox Fe ²⁺ /Fe ³⁺ com varrimento único a 50 mV·s ⁻¹ utilizando elétrodo de platina (<i>Sensortechnik</i>) de 4 cm ² (WE) em eletrólito de solução aquosa de 0,05 M de FeCl ₂ · 4H ₂ O, 0,05 M de FeCl ₃ e 0,5 M de HCl (S2) a 25 °C. | 53 |
| Figura 5.7: Voltamogramas cíclicos do sistema redox Fe ²⁺ /Fe ³⁺ com ciclo único a diferentes velocidades de varrimento (100 mV·s ⁻¹ ; 50 mV·s ⁻¹ ; 25 mV·s ⁻¹ e 10 mV·s ⁻¹) utilizando elétrodo de platina (<i>Sensortechnik</i>) de 4 cm ² (WE) em eletrólito de solução aquosa de 0,5 M de HCl a 25 °C com espécies eletroquímicas a diferentes concentrações - a) 0,1 M de FeCl ₂ · 4H ₂ O, 0,1 M de FeCl ₃ (S1); b) 0,05 M de FeCl ₂ · 4H ₂ O, 0,05 M de FeCl ₃ (S2). | 54 |
| Figura 5.8: Voltamograma cíclico do sistema redox Fe ²⁺ /Fe ³⁺ com varrimento único a 50 mV·s ⁻¹ utilizando elétrodo de platina (<i>Metrohm</i>) (WE) em eletrólito aquoso de solução 0,05 M de FeCl ₂ · 4H ₂ O, 0,05 M de FeCl ₃ e 0,5 M de HCl (S2) a 25 °C. | 55 |
| Figura 5.9: Voltamograma cíclico do sistema redox Fe ²⁺ /Fe ³⁺ com varrimento único a diferentes velocidades de varrimento (100 mV·s ⁻¹ ; 50 mV·s ⁻¹ ; 25 mV·s ⁻¹ e 10 mV·s ⁻¹) utilizando elétrodo de platina (<i>Metrohm</i>) como (WE) em eletrólito aquoso de solução 0,05 M de FeCl ₂ 4H ₂ O, 0,05 M de FeCl ₃ e 0,5 M de HCl (S2) a 25 °C..... | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.10: Comparação entre voltamogramas cíclicos com e sem agitação em eletrólitos aquosos de 0,05 M de FeCl ₂ ·4H ₂ O, 0,05 M de FeCl ₃ e 0,5 M de HCl (S2) a 25 °C - a) em vermelho o voltamograma cíclico do sistema redox Fe ²⁺ /Fe ³⁺ com varrimento único a 10 mV·s ⁻¹ utilizando elétrodo de grafite (WE) e a azul com agitação; b) vermelho o voltamograma cíclico do sistema redox Fe ²⁺ /Fe ³⁺ com varrimento único a 10 mV·s ⁻¹ utilizando elétrodo de platina (<i>Metrohm</i>) como (WE) sem agitação e a azul com agitação..... | 57 |
| Figura 5.11: Processo de produção de pastas para análise de voltametria cíclica dos copolímeros - a) Copolímero, carbono condutor C65 e polietileno na proporção de 75:20:5 respetivamente; b) adição dos três componentes em almofariz; c) mistura dos três componentes com pilão; d) adição de clorofórmio à mescla; e) pasta após mistura das quatro partes pronta a ser aplicada no elétrodo; f) pasta seca aplicada na área de trabalho do elétrodo..... | 58 |
| Figura 5.12: Filme de Poli(S-DIB) 35 % DIB aplicado sobre o elétrodo de aço de 4 mm. | 59 |
| Figura 5.13: Filme de Poli(S-DIB) 75 % DIB aplicado sobre o elétrodo de aço de 4 mm. | 59 |
| Figura 5.14: Montagem da célula eletroquímica com eléttodos de aço (WE), grafite (CE) e Ag/AgCl da <i>Sensortechnik</i> (RE) em eletrólito aquoso de 0,1 M de HClO ₄ | 60 |
| Figura 5.15: Voltamograma cíclico da solução aquosa de 0,1 M de HClO ₄ utilizando elétrodo de aço (WE) com velocidade de varrimento a 100 mV·s ⁻¹ a 25 °C. | 60 |
| Figura 5.16: Voltamogramas cíclicos em solução aquosa de 0,1 M de HClO ₄ com varrimento a 100 mV·s ⁻¹ utilizando elétrodo de aço (WE) a 25 °C - a) pasta de carbono condutor C65 e polietileno; b) pasta contendo enxofre..... | 61 |
| Figura 5.17: Voltamogramas cíclicos em solução aquosa de 0,1 M de HClO ₄ com varrimento a 100 mV·s ⁻¹ utilizando elétrodo de aço (WE) a 25 °C - a) pasta contendo Poli(S-DIB) 6; b) pasta contendo Poli(S-DIB) 9; c) pasta contendo Poli(S-DIB) 10 d); pasta contendo Poli(S-DIB) 11; e) pasta contendo Poli(S-DIB) 12. | 62 |
| Figura 5.18: Voltamograma cíclico em solução aquosa de 0,1 M de HClO ₄ com varrimento a 100 mV·s ⁻¹ utilizando elétrodo de aço (WE) a 25 °C com aplicação direta de filme de Poli(S-DIB) 35 % DIB. | 63 |
| Figura 5.19: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ e 2 mM de S ₈ submetido a uma velocidade de varrimento de 50 mV·s ⁻¹ durante 10 ciclos utilizando elétrodo de aço (WE)..... | 65 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.20: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de LiBr e 2 mM de S ₈ submetido a uma velocidade de varrimento de 50 mV·s ⁻¹ durante 10 ciclos utilizando elétrodo de aço (WE)..... | 65 |
| Figura 5.21: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de NH ₄ F e 2 mM de S ₈ submetido a uma velocidade de varrimento de 50 mV·s ⁻¹ durante 10 ciclos utilizando elétrodo de aço (WE)..... | 66 |
| Figura 5.22: Voltamogramas cíclicos com varrimento 50 mV·s ⁻¹ durante 2 ciclos utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a 25 °C - a) de DMF; b) 0,1 M de TBAB em DMF..... | 68 |
| Figura 5.23: Comparação entre voltamogramas cíclicos do DMF e do eletrólito composto por 0,1 M de TBAB em DMF obtido a 25 °C com um varrimento de potencial de 50 mV·s ⁻¹ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE). | 68 |
| Figura 5.24: Célula eletroquímica para análise do eletrólito composto por DMF, 0,1 M de TBAB e 2 mM de enxofre com controlo de temperatura por meio de termopar acoplado à placa de aquecimento. | 69 |
| Figura 5.25: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de TBAB e 2 mM de S ₈ submetido a uma velocidade de varrimento de 50 mV·s ⁻¹ durante 4 ciclos a 30 °C utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE). | 70 |
| Figura 5.26: Comparação entre voltamogramas cíclicos do eletrólito composto por DMF e 0,1 M de TBAB e do voltamograma cíclico de 2 mM de S ₈ em DMF com 0,1 M de TBAB com um varrimento de potencial de 50 mV·s ⁻¹ a 30 °C utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE). | 70 |
| Figura 5.27: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de TBAB e 2 mM de S ₈ submetido a uma velocidade de varrimento de 50 mV·s ⁻¹ durante 4 ciclos a 37 °C utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE). | 71 |
| Figura 5.28: Comparação entre os primeiros ciclos dos voltamogramas cíclicos a 30 °C e a 37 °C do enxofre a 2 mM em DMF e 0,1 M de TBAB submetidos a um varrimento de potencial de 50 mV·s ⁻¹ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE)..... | 71 |
| Figura 5.29: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de TBAB e 2 mM de S ₈ submetido a uma velocidade de varrimento de 50 mV·s ⁻¹ durante 4 ciclos a 35 °C utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE). | 72 |
| Figura 5.30: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de TBAB e 2 mM de S ₈ submetido a uma velocidade de varrimento de 50 mV·s ⁻¹ durante 4 ciclos a 35 °C utilizando elétrodo de aço (WE)..... | 72 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.31: Desprendimento da pasta composta por copolímeros Poli(S-DIB), carbono condutor C65 e polietileno, da superfície do eletrodo de carbono vítreo (WE) e sua deposição no fundo da célula eletroquímica..... | 74 |
| Figura 5.32: Solução de 0,1 M de TBAB em DMF após alguns testes dos copolímeros apresentando a coloração amarela. | 74 |
| Figura 5.33: Voltamogramas cíclicos com varrimento de potencial de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante dois ciclos utilizando eletrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ - a) 0,1 M de TBAB e DMF; b) pasta contendo apenas carbono condutor C65 e polietileno..... | 75 |
| Figura 5.34: Voltamogramas cíclicos em eletrólito de DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando eletrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ - a) pasta contendo Poli(S-DIB) 6; b) pasta contendo Poli(S-DIB) 9; c) pasta contendo Poli(S-DIB) 10 d); pasta contendo Poli(S-DIB) 11; e) pasta contendo Poli(S-DIB) 12..... | 76 |
| Figura 5.35: Formação de polissulfeto S_8^{2-} em DMF (<i>EDP-Solvent</i>) apresentando uma tonalidade vermelha proveniente do WE aquando dos testes dos copolímeros Poli(S-DIB) por meio de voltametria cíclica com uma janela eletroquímica de 0,5 V a -2,5 V com uma velocidade de varrimento $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ | 79 |
| Figura 5.36: Voltamogramas cíclicos em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando eletrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ referentes ao 1.º ciclo dos copolímeros Poli(S-DIB) 5 % DIB; Poli(S-DIB) 10 % DIB; Poli(S-DIB) 35 % DIB; Poli(S-DIB) 50 % DIB; Poli(S-DIB) 75 % DIB. | 79 |
| Figura 5.37: Voltamogramas cíclicos em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando eletrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ referentes ao 1.º ciclo dos copolímeros Poli(S-DIB) 5 % DIB, Poli(S-DIB) 10 % DIB, Poli(S-DIB) 35 % DIB, Poli(S-DIB) 50 % DIB; Poli(S-DIB) 75 % DIB. | 80 |
| Figura 5.38: Voltamograma cíclico em eletrólito de 0,1 M de TBAB em DMF com varrimento a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando eletrodo de aço (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com aplicação direta de filme de Poli(S-DIB) 75 % DIB. | 82 |
| Figura 5.39: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $\frac{1}{25}$ RAFT em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando eletrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o 1.º ciclo referentes do a cada <i>sampling</i> realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas. | 83 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.40: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $\frac{1}{25}$ RAFT em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o 2.º ciclo referentes a cada <i>sampling</i> realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas. | 83 |
| Figura 5.41: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $\frac{1}{50}$ RAFT em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o 1.º ciclo referentes do a cada <i>sampling</i> realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas. | 85 |
| Figura 5.42: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $\frac{1}{50}$ RAFT em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o 2.º ciclo referentes do a cada <i>sampling</i> realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas. | 85 |
| Figura 5.43: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $\frac{1}{100}$ RAFT em DMF e 0,1 M TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o 1.º ciclo referentes do a cada <i>sampling</i> realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora, 2 horas, 4 horas; 6 horas..... | 86 |
| Figura 5.44: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $\frac{1}{100}$ RAFT em DMF e 0,1 M TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o 2.º ciclo referentes do a cada <i>sampling</i> realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora, 2 horas, 4 horas; 6 horas..... | 86 |
| Figura 5.45: Voltamogramas cíclicos com varrimento de potencial de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante três ciclos utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ao eletrólito de 0,1 M de TBAB em DMF aditivado com 20 mM de Li_2S - a) com uma janela eletroquímica de -2,5 V a 2,5 V; b) com uma janela eletroquímica de -1 V a 1 V. | 88 |
| Figura 5.46: Voltamogramas cíclicos com varrimento de potencial de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0,5 V e -2,5 V durante três ciclos utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ao eletrólito de 0,1 M de TBAB em DMF aditivado com 20 mM de Li_2S - a) sem copolímero; b) com aplicação de pasta contendo o copolímero Poli(S-DIB) 10 % DIB. | 88 |
| Figura 5.47: Análise CV eletrólito composto por 20 mM de Li_2S , 0,1 M de TBAB em DMF..... | 89 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.48: Análise ao Poli(S-DIB) em eletrólito composto por 20 mM de Li ₂ S, 0,1 M de TBAB em DMF com formação de névoa azul do WE. | 89 |
| Figura 6.1: Bateria CR2032 de lítio com 3 V e 210 mA·h, desmontada expondo-se os seus componentes - a) terminal negativo contendo lítio como ânodo (oxidado ao ar); b) membrana separadora porosa ânodo/cátodo (polipropileno (PP) ou polietileno (PE)); c) grade de metal como coletor de corrente, d) <i>pellet</i> de dióxido de manganés como cátodo; e) invólucro de metálico (danificado com a abertura da bateria). | 93 |
| Figura 6.2: Deposição da pasta contendo o Poli(S-DIB), Carbono C65 e PE sobre o coletor de corrente na área definida pela fita adesiva e evaporação do clorofórmio..... | 95 |
| Figura 6.3: Filme contendo o Poli(S-DIB), Carbono C65 e PE sobre o coletor de corrente com as dimensões 2×1 cm. | 95 |
| Figura 6.4: Eletrólito composto por 1,4-dioxano e 1 M de LiBr, não se verificando a dissolução do sal no solvente orgânico..... | 96 |
| Figura 6.5: Eletrólito composto por DMF e 1 M de LiBr, verificando-se a boa dissolução deste sal no solvente. | 96 |
| Figura 6.6: Esquema da célula eletroquímica Li-S de DMF e 1 M de LiBr - a) principais componentes, reagentes e espécies formadas durante a redução do Poli(S-DIB); b) esquema da montagem e ligação final da célula eletroquímica..... | 96 |
| Figura 6.7: Processo de montagem das células eletroquímicas - a) colocação do ânodo sobre coletor de corrente; b) colocação do separador do eletrólito; c) colocação do cátodo sobre o separador; d) fixação da célula eletroquímica com molas nas laterais..... | 97 |
| Figura 6.8: Célula eletroquímica de Li-S (B1) construída com vidro TFO como coletores de corrente, eletrólito de DMF e 1,0 M de LiBr, ânodo de lítio e cátodo composto por filme contendo Poli(S-DIB) 10 % DIB, carbono C65 e PE com conetores ligados aos seus terminais. | 98 |
| Figura 6.9: Células eletroquímicas - a) B2 contendo Poli(S-DIB) 10 % DIB; b) B3 contendo Poli(S-DIB) $\frac{1}{50}$ RAFT retirado às seis horas de reação; C) B4 contendo S ₈ ; d) B5 contendo apenas carbono C65 e PE. | 98 |
| Figura 6.10: Medições efetuadas à célula eletroquímica B2 contendo Poli(S-DIB) 10 % DIB - a) corrente (mA); b) tensão (V); c) ativação do LED..... | 100 |
| Figura 6.11: Medições efetuadas à célula eletroquímica B5 somente com carbono C65 e PE - a) corrente (mA); b) tensão (V); c) não se verificou a ativação do LED. | 100 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.12: Célula eletroquímica B4 desmontada - a) Separador ânodo/cátodo, b) ânodo (verifica-se a possível formação de sulfetos de lítio Li_2S); c) cátodo. | 103 |
| Figura 6.13: DSC produzida nas instalações do UPTEC: contra elétrodo de platina, fotoelétrodo de TiO_2 (3 camadas) e corante N719 em substrato de FTO..... | 105 |
| Figura 6.14: Estrutura molecular complexa do corante à base de rutênio N719..... | 105 |
| Figura 6.15: Representação esquemática de funcionamento de uma DSC e constituintes - substrato com TCO; contra elétrodo; fotoelétrodo e eletrólito contendo par redox I_3^-/I^- | 106 |
| Figura 6.16: Substrato com filme de pasta de dióxido de titânio pronto a ser submetido à estufa para sinterizar a $500\text{ }^\circ\text{C}$ entre 20 a 30 minutos. | 107 |
| Figura 6.17: Filme semicondutor de TiO_2 pouco perceptível após ter sido sinterizado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ | 107 |
| Figura 6.18: Deposição da polpa de amora sobre o filme semicondutor a fim de promover a adsorção do corante natural à superfície das partículas de TiO_2 | 107 |
| Figura 6.19: Remoção da polpa de amora e limpeza do fotoelétrodo com água DI e etanol. | 107 |
| Figura 6.20: Fotoelétrodos produzidos apresentando um coloração roxa recorrendo ao <i>dipping</i> efetuado com polpa de amora (Género <i>Rubus</i>). | 108 |
| Figura 6.21: Estrutura química da cianidina, uma antocianina como composto derivado de sais flavílicos que atribui a coloração avermelhada à amora..... | 108 |
| Figura 6.22: Estrutura química - a) monómero EDOT; b) PEDOT:PSS onde os símbolos “•” e “+” representam o elétron desemparelhado e a carga positiva na cadeia do PEDOT, respetivamente. | 109 |
| Figura 6.23: Preparação das pastas para aplicação no substrato do contra elétrodo, exemplo contendo somente copolímero Poli(S-DIB) 10 % DIB. | 110 |
| Figura 6.24: Deposição das pastas sobre o substrato - a) pasta contendo carbono e PE b) pasta contendo somente Poli(S-DIB) 10 % e PEDOT:PSS..... | 110 |
| Figura 6.25: Substrato com filmes catódicos de $4\times 1\text{ cm}$ - a) pasta contendo Poli(S-DIB) 10 % DIB, carbono C65 e PE e b) pasta contendo somente Poli(S-DIB) 10 % e PEDOT:PSS | 110 |
| Figura 6.26: Eletrólito composto por 20 mL de acetonitrilo, 0,05 M de I_2 e 0,5 M de KI, no qual não se verificou a dissolução do KI..... | 111 |
| Figura 6.27: Eletrólito composto por 20 mL de etilenoglicol, 0,05 M de I_2 e 0,5 M de KI..... | 111 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.28: Colocação de eletrólito sobre o fotoelétrodo. | 112 |
| Figura 6.29: DSC montada e pronta a ser usada para medição de corrente e tensão aos seus terminais. | 112 |
| Figura 6.30: Medições realizadas às DSC nos seus terminais - a) corrente (mA); b) tensão (mV). | 112 |
| Figura 6.31: Mistura de KBr e Poli(S-DIB) 4 para produção de <i>pellets</i> para análise de Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). | 117 |
| Figura 6.32: <i>Pellets</i> para análises Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) - a) S ₈ ; b) Poli(S-DIB) 4; c) Poli(S-DIB) 6; d) Poli(S-DIB) 9; e) Poli(S-DIB) 10; f) Poli(S-DIB) 11; g) Poli(S-DIB) 12. | 117 |
| Figura 6.33: Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) - 1,3- diisopropenilbenzeno (DIB); Poli(S-DIB) 4, Poli(S-DIB) 6; Poli(S-DIB) 9; Poli(S-DIB) 10; Poli(S-DIB) 11; Poli(S-DIB) 12; Enxofre (S ₈). | 117 |
| Figura 6.34: Visualização de excerto de um texto através da lente produzida - a) sem <i>flash</i> ; b) com <i>flash</i> | 118 |
| Figura 6.35: Imagens obtidas utilizando a lente de copolímero como segunda lente da câmara fotográfica - a) face de um indivíduo e b) perfil lateral de um indivíduo. | 119 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 3.1: Especificações técnicas do Potenciostato – XPOT da ZAHNER..... | 26 |
| Tabela 3.2: Especificações técnicas do <i>Software Power-Potentiostats Inspector V 8.1</i> da ZAHNER..... | 26 |
| Tabela 3.3: Especificações técnicas do eletrodo de grafite. | 27 |
| Tabela 3.4: Especificações técnicas do eletrodo de platina (Pt) de 4 cm ² da <i>Sensortechnik</i> | 27 |
| Tabela 3.5: Especificações técnicas do eletrodo de aço de 4 mm de diâmetro. | 28 |
| Tabela 3.6: Especificações técnicas do eletrodo Ag/AgCl da <i>Sensortechnik</i> | 28 |
| Tabela 3.7: Especificações técnicas do eletrodo de platina (Pt) da <i>Metrohm</i> | 29 |
| Tabela 3.8: Especificações técnicas do eletrodo de carbono vítreo (GC) da <i>Metrohm</i> . . | 29 |
| Tabela 4.1: Quantidades de reagentes utilizados nas reações de polimerização por vulcanização inversa e algumas notas relevantes [2]. | 36 |
| Tabela 4.2: Quantidades de reagentes utilizados nas reações de polimerização por vulcanização inversa e algumas notas relevantes. | 39 |
| Tabela 4.3: Quantidades de reagentes utilizados nas reações de copolimerização RAFT e algumas notas relevantes. | 44 |
| Tabela 5.1: Potenciais de redução-oxidação referentes ao 1.º ciclo do S ₈ e copolímeros Poli(S-DIB) 6; Poli(S-DIB) 9; Poli(S-DIB) 10; Poli(S-DIB) 11 e Poli(S-DIB) 12. | 76 |
| Tabela 5.2: Potenciais de redução-oxidação referentes ao 1.º ciclo do S ₈ e copolímeros - Poli(S-DIB) 5 % DIB; Poli(S-DIB) 10 % DIB; Poli(S-DIB) 35 % DIB; Poli(S-DIB) 50 % DIB; Poli(S-DIB) 75 % DIB. | 80 |
| Tabela 5.3: Potenciais de redução-oxidação referentes ao 1.º ciclo do S ₈ e dos vários <i>samplings</i> realizado ao copolímeros Poli(S-DIB) $\frac{1}{25}$ RAFT..... | 84 |
| Tabela 5.4: Potenciais de redução-oxidação referentes ao 1.º ciclo do S ₈ e dos vários <i>samplings</i> realizado ao copolímeros Poli(S-DIB) $\frac{1}{50}$ RAFT..... | 85 |
| Tabela 5.5: Potenciais de redução-oxidação referentes ao 1.º ciclo do S ₈ e dos vários <i>samplings</i> realizados ao copolímeros Poli(S-DIB) $\frac{1}{100}$ RAFT..... | 87 |
| Tabela 6.1: Características das células eletroquímicas relativamente à composição do cátodo, ânodo, eletrólito, sistema coletor de corrente e dimensões..... | 99 |
| Tabela 6.2: Medições de corrente e tensão aos terminais das células eletroquímicas.. | 101 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 6.3: Constituição dos contra elétrodos e medições de corrente, tensão e dos valores de radiação solar incidente..... | 113 |
|---|-----|

Lista de Anexos

| | |
|--|-------|
| Anexo I - Estruturas químicas e propriedades dos reagentes utilizados..... | ii |
| Anexo II - Cálculo efetuados na preparação dos copolímeros Poli(S-DIB)..... | vi |
| Anexo III - Cálculos para a determinação das massas de solutos das soluções preparadas..... | viii |
| Anexo IV - Pesagens dos constituintes das pastas para análise CV | xiii |
| Anexo V - Voltamogramas cíclicos em eletrólito aquoso de HClO ₄ | xvi |
| Anexo VI - Voltamogramas cíclicos dos copolímeros com diferentes teores de DIB em 0,1 M TBAB e DMF | xviii |
| Anexo VII - Voltamogramas cíclicos dos copolímeros RAFT em 0,1 M TBAB e DMF | xix |
| Anexo VIII - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do 1,3- diisopropenilbenzeno e enxofre | xxii |
| Anexo IX - Hiperligações | xxiv |

Lista de Símbolos

% - percentagem

$(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CH}_2$ - 1,3-dioxolano

$(\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2])$, LiTFSI - lithium bis(trifluoromethane sulfone)imide

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ - tiosulfato de amónio

@ - indica que um átomo ou molécula encontra-se preso dentro de uma estrutura, mas não quimicamente ligado a ela.

°C - graus Celsius

A - Ampere

Ag/AgCl - prata/cloreto de prata

Au - ouro

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ - dimetoxietano

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ - 1,4-dioxano

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ - tolueno

CdTe - telureto de cádmio

$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ - acetona

$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{CO}$ - carbonato de propileno

CHCl_3 - clorofórmio

cm - centímetro

cm^2 - centímetro quadrado

CS - corante sensibilizador

CS^* - corante sensibilizador excitado

CS^+ - corante sensibilizador oxidado

E^0 - potencial de padrão

E_{pa} - potencial do pico anódico

E_{pc} - potencial do pico catódico

F - constante de Faraday

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - sistemas redox ferro (II)/ferro (III)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - cloreto de ferro (II) tetra-hidratado

FeCl_3 - cloreto de ferro (III)

g - grama

HCl - ácido clorídrico

HClO_4 - ácido perclórico

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ - etilenoglicol

$h\nu$ - fóton

I_2 - iodo

$\text{I}_3^-/3\text{I}^-$ - triiodeto/iodeto

i_{pa} - corrente anódica

i_{pc} - corrente catódica

I_s - radiação incidente

J_{sc} - densidade de corrente de circuito fechado (*Close circuit current density*)

KBr - brometo de potássio

KCl - cloreto de potássio

KI - iodeto potássico

Li - lítio

Li_2S - sulfeto de lítio

LiAlCl_4 - tetracloroaluminato de lítio

LiBr - brometo de lítio

LiCF_3SO_3 - *monolithium monocarbon trifluorosulfite*

LiClO_4 - lítio perclórico

Li-MnO_2 - lítio/dióxido de manganés ou “CR”

Li-S - sistema redox Lítio-Enxofre

M - molar

mA - miliampere
mA·h - miliampere-hora
mA·h·g⁻¹ - capacidade específica
mg - miligrama
mL - mililitro
mm - milímetro
mM - milimolar
mm² - milímetro quadrado
mmol - milimol
n - índice de refração
n - número de moles
N₂ - azoto
nA - nanoampere
NaCl - cloreto de sódio
Na-S - sistema redox Sódio-Enxofre
NH₄F - fluoreto de amónio
∅ - diâmetro
pA - picoampere
P_{Ox} - pico de oxidação
P_{Red} - pico de redução
Pt - platina
Q - quociente da reação
S - enxofre elementar
S·cm⁻¹ - condutividade elétrica
S₇ - enxofre elementar na forma de ciclo de sete membros - heptaenxofre
S₈ - enxofre elementar na forma de ciclo de oito membros - octaenxofre

SiO_x - óxidos de silício

S_x - formas de enxofre molecular

S_x⁻ - polissulfetos

T - temperatura absoluta

t - tempo

TiO₂ - dióxido de titânio

V - Volt

V_{oc} - tensão de circuito aberto (*Open circuit voltage*)

VO_x - óxidos de vanádio

W - Watt

W·h·kg⁻¹ - densidade de energia

Z - espécie reduzida

Z⁺ - espécie oxidada

η - eficiência de conversão elétrica

Ω/sq - ohm por quadrado (resistência de folha - *Ohms per square*)

Lista de Abreviaturas

ACN: Acetonitrilo

AIBN: 2,2'-azobis (2-metil-propionitrilo)

BEV: Veículo elétrico a baterias (*Battery electric vehicle*)

BPO: Peróxido de benzoílo

CA: Concentração de reagente

CCD: Dispositivos de carga acoplada (*Charge-coupled device*)

CE: Contra elétrodo (*counter electrode*)

CIS: Sensores de imagem de contato (*Contact Image Sensors*).

CMOS: Semicondutores de metal-óxido complementar (*Complementary metal-oxide-semiconductor*)

CRP: Polimerização radicalar controlada (*Controlled Radical Polymerization*)

CV: Voltametria cíclica

DA: Coeficiente de difusão

DDMAT: 2-(*dodecylthiocarbonothioylthio*)-2-methylpropionic acid

DI: Água desionizada

DIB: 1,3-diisopropenilbenzeno

DIOX: 1,3-dioxolano

DME: Dimetoxietano

DMF: N,N-dimetilformamida

DMSO: Dimetilsulfóxido

DSC: Célula solar sensibilizada por corante (*Dye-sensitized Solar Cell*)

FF: Fator de forma (*Fill factor*)

FRP: Polimerização por radicais livres (*Free Radical Polimerization*)

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

FTO: Óxido de estanho dopado com flúor (*Fluorine doped tin oxide*)

G: Grafite

GC: Carbono vítreo (*Glassy Carbon*)

HEV: Veículo elétrico híbrido (*Hybrid electric vehicle*)

HRIP: Polímeros com elevado índice refrativo (*High-refractive-index-polymers*)

IL: Líquidos iônicos (*ionic liquid*)

IPCE: Eficiência quântica externa (*Incident photon to current conversion efficiency*)

ITO: Óxido de índio-estanho (*Tin doped indium oxide*),

IV: Infravermelho

LED: Díodo de emissão de luz (*Light Emitting Diode*)

LIB: Baterias de íons de lítio (*Lithium-ion batterie*)

MWCNT: Nanotubos de carbono multiparedes (*Multiwall Carbon Nanotubes*)

OLED: Díodos de emissão de luz orgânicos (*Organic light-emitting diode devices*)

PANi-S: Polianilina-enxofre

PC: Carbonato de propileno

PE: Polietileno

PEDOT: Poli(3,4-etilenedioxitiofeno)

PEDOT:PSS: Poli(3,4-etilenedioxitiofeno) sulfonato de poliestireno

PEEK: poli(éter-éter-cetona)

PHEV: Veículo elétrico *plug-in* (*Plug-in hybrid electric vehicle*)

pot/gal: Potenciostato/Galvanostato

ProDOT-Sty: *Styrenic functional 3,4-propylenedioxythiophene*

Ps: Polissulfeto

PTh: Politiofeno

RAFT: Polimerização radicalar por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (*Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer polymerization*)

RE: Eléctrodo de referência (*reference electrode*)

ROP: Polimerização por abertura de anel (*Ring-opening polymerization*)

SAD: Sistema da Aquisição de Dados

TBAB: Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio

TBAP: Tetraetilamônio perclorato

TCO: Óxidos condutores transparentes (*Transparent conductive oxides*)

TFO: Óxido de estanho dopado com flúor (*Fluorine doped tin oxide*)

THF: Tetrahidrofurano

WE: Eléctrodo de trabalho (*working electrode*)

Capítulo 1

Introdução

1.1. Motivação

O consumo de componentes eletrônicos portáteis, nas últimas décadas, fez disparar a procura de baterias recarregáveis (baterias secundárias) que atualmente têm sido suportadas pelas baterias de íões de lítio (LIB - *Lithium-ion batterie*). Contudo, estes sistemas estão a chegar ao máximo da capacidade que os materiais usados nos elétrodos podem oferecer. Para além disso, com a crescente procura de veículos elétricos e híbridos, em que o armazenamento de energia é feito por bancos de baterias, espera-se que a procura por baterias recarregáveis venha a disparar significativamente.

Desenvolvimentos atuais apontam que a solução está nas baterias baseadas em Lítio-Enxofre (Li-S), em cujos cátodos se emprega enxofre como material ativo. Para além das excelentes propriedades eletroquímicas inerentes ao enxofre, este é um material que se encontra em depósitos na natureza e, é um subproduto da indústria petroquímica resultante do processo de hidrossulfurização, na refinação do petróleo. Devido à sua reduzida utilização, maioritariamente usado para a produção de ácido sulfúrico, existe um excedente deste material, o que poderá ser indicativo de uma matéria-prima de reduzido custo para cátodos de baterias.

Porém, a utilização direta do enxofre acarreta problemas, como a reduzida condutividade, o que tem colocado a comunidade científica a desenvolver formas de potencializar a utilização de enxofre. Uma possível solução poderá residir em materiais compósitos à base de enxofre associado a outros materiais. Para além disso, têm sido desenvolvidos novos materiais à base de enxofre, recorrendo à polimerização por vulcanização inversa. Por esta técnica são criados materiais poliméricos com elevado teor de enxofre e processáveis, onde as cadeias lineares de enxofre são reticuladas com monómeros dvinílicos de 1,3-diisopropenilbenzeno (DIB) [1].

A valorização de subprodutos, como enxofre, à grande escala para aplicações energéticas, nomeadamente baterias, é de extrema importância. Todavia, não é somente importante encontrar formas de síntese de materiais com elevado teor de enxofre ou aumentar a sua condutividade. É necessário garantir, acima de tudo, que os novos

materiais mantenham as propriedades eletroquímicas do enxofre. É neste último aspeto que reside a importância da presente dissertação.

1.2. Objetivos

A presente dissertação é um prosseguimento dos trabalhos já realizados no âmbito da dissertação “*Produção De Materiais com Aplicações Eletroquímica Através da Vulcanização Inversa do Enxofre*”, que explorou as técnicas de polimerização dos copolímeros com elevado teor de enxofre [2]. Porém, as análises por voltametria cíclica (CV) realizadas aos copolímeros não foram esclarecedoras do potencial e dos mecanismos eletroquímicos dos materiais.

Numa primeira fase, pretende-se estabelecer um sistema fiável e operacional de voltametria clássica para análise dos materiais, recorrendo a eletrólitos aquosos ou em base orgânica. Seguidamente, são feitas análises aos copolímeros, de forma a avaliar as propriedades eletroquímicas ativas destes. Pretende-se perceber até que ponto é que as propriedades eletroquímicas dos copolímeros diferem do enxofre elementar, quando analisados no mesmo meio eletroquímico. Efetuando-se, sempre que possível, a associação entre a atividade eletroquímica exercida pelos copolímeros com os mecanismos eletroquímicos específicos de redução-oxidação do enxofre. É também analisado o comportamento eletroquímico de copolímeros com diferentes percentagens de enxofre, de forma a traçar um perfil eletroquímico desta variação.

Numa fase mais avançada são analisados os copolímeros sintetizados por polimerização radicalar controlada (CRP - *Controlled Radical Polymerization*) usando polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT - *Reversible Addition Fragmentation chain Transfer*). Tenciona-se com isto, traçar um perfil eletroquímico para estes materiais, de forma a avaliar como é que a fração de agente RAFT integrada no copolímero e a extensão do tempo de reação interfere com as propriedades eletroquímicas.

Estes testes levarão à necessidade de analisar copolímeros já sintetizados no trabalho anterior e realizar novas reações para produção de amostras. Será necessário realizar reações de polimerização por radicais livres (FRP - *Free Radical Polymerization*) via vulcanização inversa e reações CRP-RAFT, com diferentes frações mássicas de agente RAFT e a recolha de amostras espaçadas no tempo durante a reação.

Numa fase final, são estabelecidas algumas experiências que visam demonstrar o potencial aplicativo destes materiais. Por um lado, demonstrar as propriedades eletroquímicas dos copolímeros em baterias Li-S e, por outro lado, as propriedades catódicas destes materiais em células solares sensibilizadas por corantes (DSC - *Dye-Sensitized Solar Cell*). Por último, avaliar as suas propriedades óticas e de infravermelho (IV).

1.3. Disposição do trabalho

A presente dissertação é composta por sete capítulos, sendo o presente capítulo o inicial onde é expressa uma breve introdução ao tema e que termina com a motivação que levou a este estudo. Inclui ainda os objetivos que foram estabelecidos e que serviram de guias para a pesquisa elaborada, para o trabalho prático de investigação e para a conclusão deste trabalho.

O segundo capítulo, “*Enquadramento Teórico*” é composto por um “*state of the art*” teórico que justifica e em que se baseia todo o trabalho aqui exposto. Inicia-se com a apresentação do enxofre elementar como uma possível fonte de matéria-prima para baterias Li-S. É realizada uma enumeração das características, vantagens, desvantagens e problemáticas associadas às baterias Li-S e do comportamento eletroquímico do enxofre. Seguidamente, é feita uma exposição das principais técnicas para a produção de materiais compósitos à base de enxofre. Posteriormente, aborda-se as principais técnicas de polimerização do enxofre, terminando com o comportamento eletroquímico dos copolímeros Enxofre-DIB (S-DIB) em baterias Li-S.

O terceiro capítulo, “*Instrumentação e Materiais*”, é composto por uma listagem de todos os materiais, reagentes e instrumentação utilizados no decorrer da componente prática, abrangendo as sínteses dos copolímeros, os trabalhos executados no âmbito da voltametria cíclica e dos trabalhos que exploraram o potencial aplicativo dos presentes materiais.

O quarto capítulo, “*Sínteses de Polímeros por Vulcanização Inversa do Enxofre e por CRP-RAFT*”, agrega em si a listagem dos copolímeros selecionados do trabalho antecedente e que foram utilizados neste. Inclui ainda as sínteses realizadas por vulcanização inversa de copolímeros com diferentes quantidades de reagentes S-DIB. Segue-se depois as sínteses realizadas por intermédio da polimerização radicalar

controlada. Por último, são expostas as polimerizações térmicas levadas a cabo com o monómero divinílico DIB utilizando iniciadores multifuncionais.

O quinto capítulo, “*Avaliação das Propriedades Eletroquímicas dos Copolímeros à Base de Enxofre*”, reúne todos os trabalhos realizados no âmbito da voltametria cíclica. Iniciando-se com uma introdução sobre o funcionamento da técnica e da sua aplicabilidade. Seguem-se os trabalhos realizados em torno do sistema redox, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que serviram de introdução à técnica. Posteriormente, são apresentados os resultados obtidos nas análises aos copolímeros em eletrólito aquoso de ácido perclórico (HClO_4) que serviram também de análise de reprodutibilidade às análises anteriormente estabelecidas aos copolímeros. Seguidamente, são apresentados os resultados atingidos pela voltametria cíclica em eletrólito orgânico utilizando o solvente N,N-dimetilformamida (DMF) com diferentes solutos a fim de avaliar as propriedades eletroquímicas do S_8 . De seguida, são expostos os testes realizados em eletrólito composto por DMF e tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBAB) que serviram para analisar o enxofre, os copolímeros selecionados do trabalho anterior, os copolímeros sintetizados com diferentes quantidades de reagentes (S-DIB) e os copolímeros sintetizados com agente RAFT. Este capítulo é finalizado com testes eletroquímicos aos copolímeros em eletrólito contendo sulfeto de lítio (Li_2S).

No sexto capítulo, “*Estudo de Aplicações Integrando Copolímeros com Elevado Teor de Enxofre*” são apresentados os trabalhos desenvolvidos que exploram as propriedades catódicas dos copolímeros sintetizados. Primeiramente, os testes que consistiram em integrar os copolímeros em células eletroquímicas na presença de ânodos de lítio metálico, de forma a explorar o sistema eletroquímico Li-S, sendo exposto todo o processo de produção das células até às medições. Seguem-se então os testes realizados, integrando os copolímeros com elevado teor de enxofre e PEDOT:PSS em células solares sensibilizadas por corantes, abrangendo todas as etapas de produção destas até à discussão dos resultados obtidos. Por último, serão apresentados resultados obtidos na análise dos espectros infravermelhos (IV) dos copolímeros por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e na produção de uma lente com aplicações na captura de imagens.

O sétimo capítulo, “*Conclusões e Trabalhos Futuros*”, é composto pelas conclusões deduzidas a partir do trabalho desenvolvido e pesquisa ao longo desta

dissertação. São ainda indicados alguns trabalhos futuros que podem vir a ser desenvolvidos neste âmbito, tendo em consideração as conclusões obtidas, os obstáculos encontrados e aspetos que podem ser melhorados, de forma a conduzir a novas investigações que explorem a utilização de enxofre no desenvolvimento de materiais com atividade eletroquímica.

Capítulo 2

Enquadramento Teórico

2.1. Enxofre como matéria-prima

Sabe-se que o enxofre elementar (S) é capaz de existir na natureza sob a forma de muitas espécies químicas nomeadamente na forma de S_x . Contudo, a forma mais estável à temperatura ambiente é a molécula anelar com formato de ciclo de oito membros S_8 mas o enxofre elementar também apresenta outras menores quantidades de enxofre amarelo claro, S_7 , e de outras formas alotrópicas. Naturalmente, este elemento surge em aglomerados mineralógicos, principalmente de origem vulcânica. Nestas situações os minerais de enxofre apresentam uma estrutura mais comum de octaedro ortorrômbico e de prisma monoclinico. Quando são adicionados agentes redutores ao enxofre, este é forçado a reduzir-se e a gerar polissulfetos (PS) S_x^- [3].

Áreas emergentes como a química dos materiais, áreas ligadas à energia e tecnologias têm reunido esforços para desenvolver novos materiais, nomeadamente materiais compósitos usando enxofre elementar. Estima-se que a produção global de enxofre elementar seja atualmente superior a sessenta milhões de toneladas anuais, sendo a maioria provenientes da indústria petroquímica, sobretudo do processo de refinação de produtos petrolíferos através da hidrodessulfurização. Esta técnica permite extrair o enxofre, presente na forma de organossulfetos dos combustíveis fósseis e que noutra situação, aquando da combustão, seria libertado para a atmosfera na forma de dióxido de enxofre [1, 4].

Nas utilizações mais comuns do enxofre encontra-se a produção de produtos químicos, *commodities*, como ácido sulfúrico e fosfatos como fertilizantes para agroquímicos. Outras vertentes recorrem ao enxofre para a produção de *specialties*, como por exemplo, borracha sintética, obtida por vulcanização direta. Mesmo assim, existe uma produção excedente de enxofre que ronda as sete milhões de toneladas que necessitam de ser acomodadas em grandes reservatórios a céu aberto (Figura 2.1). A abundante oferta de enxofre é uma oportunidade para o desenvolvimento de novos processos químicos e de processamento do enxofre como matéria-prima para a produção de materiais sintéticos avançados [1, 4].

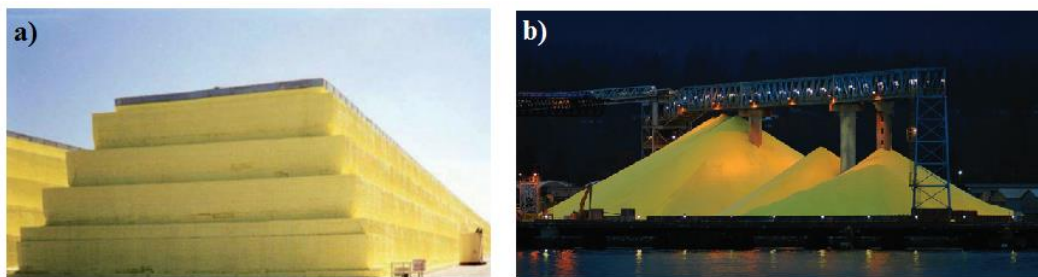


Figura 2.1: Depósitos de enxofre a céu aberto – a) armazenado em blocos de várias toneladas; b) depósito de enxofre após hidrodesulfurização de derivados do petróleo [1, 4].

Verifica-se ainda o desenvolvimento de aplicações que recorrem ao enxofre como reagente na síntese orgânica e de nanomateriais como nanocristais semicondutores. A incorporação de quantidades de enxofre em polímeros tem-se revelado capaz de produzir filmes com elevado índice refrativo para aplicações optoelectrónicas. Na área da energia, o enxofre tem sido explorado devido ao seu baixo peso e propriedades eletroquímicas em cátodos de baterias de Li-S de elevada densidade de energia. Porém, o enxofre apresenta fracas propriedades mecânicas e elétricas, pelo que a utilização direta deste material nestas aplicações é um desafio [1, 4].

2.2. Baterias com base no sistema eletroquímico Li-S

As baterias de Na-S (Sódio-Enxofre) foram uns dos primeiros sistemas de baterias a utilizar o enxofre como material ativo dissolvido nos cátodos, operando a baixa temperatura (100-120 °C). Ainda dentro desta classe de baterias, existem as que necessitam de operar a 300 °C de forma a manter a condutividade de Na^+ no eletrólito. Contudo, estas baterias operam a uma temperatura elevada para a maioria das aplicações e acarretam alguns riscos de segurança [5, 6].

Mais recentemente, devido às necessidades de armazenamento e conversão de energia, as baterias de íões de lítio destacaram-se e conquistaram o mercado graças ao seu diminuto peso e densidade de energia elevada. Desta forma, foram capazes de revolucionar os mercados dos equipamentos eletrónicos portáteis nas últimas décadas. No entanto, as LIB estão a chegar ao seu limite da densidade energética, que já exploram intensivamente a química e o uso intercalado de materiais dos cátodos. Estas alterações nos cátodos criam problemas de segurança para aplicações industriais tais como: veículos elétricos a baterias (BEV - *Battery electric vehicle*), carros híbridos (PHEV - *Plug-in hybrid electric vehicle* e HEV - *Hybrid electric vehicle*) e *Smart grids* (Redes de energia inteligentes) [7, 8].

Devido às limitações das LIB, encontra-se o foco das atenções voltado para as baterias com sistema eletroquímico Li-S recarregáveis (baterias secundárias), baseadas em ânodos de lítio metálico e cátodos de enxofre. Na Figura 2.2 é apresentado um esquema de funcionamento deste tipo de baterias [7].

Observa-se pela Figura 2.2 que durante o processo de descarga da bateria de Li-S, o lítio oxida-se e desprende-se do ânodo por um processo de decapagem formando Li^+ que migra pelo eletrólito do ânodo até ao cátodo, onde se encontra o enxofre elementar. Na proximidade do cátodo, os catiões de lítio têm a capacidade de reduzir o enxofre molecular formando polissulfetos de maior ordem (Li_2S_8) até que ocorra a descarga total da bateria resultando na formação de sulfeto de lítio (Li_2S). Nesta cadeia de redução do enxofre, os polissulfetos tendem a migrar até ao ânodo devido às diferentes concentrações destas espécies no eletrólito. É no processo de oxidação do lítio que se geram cargas negativas suficientes para se manter um fluxo de corrente até uma carga que esteja acoplada aos terminais da bateria.

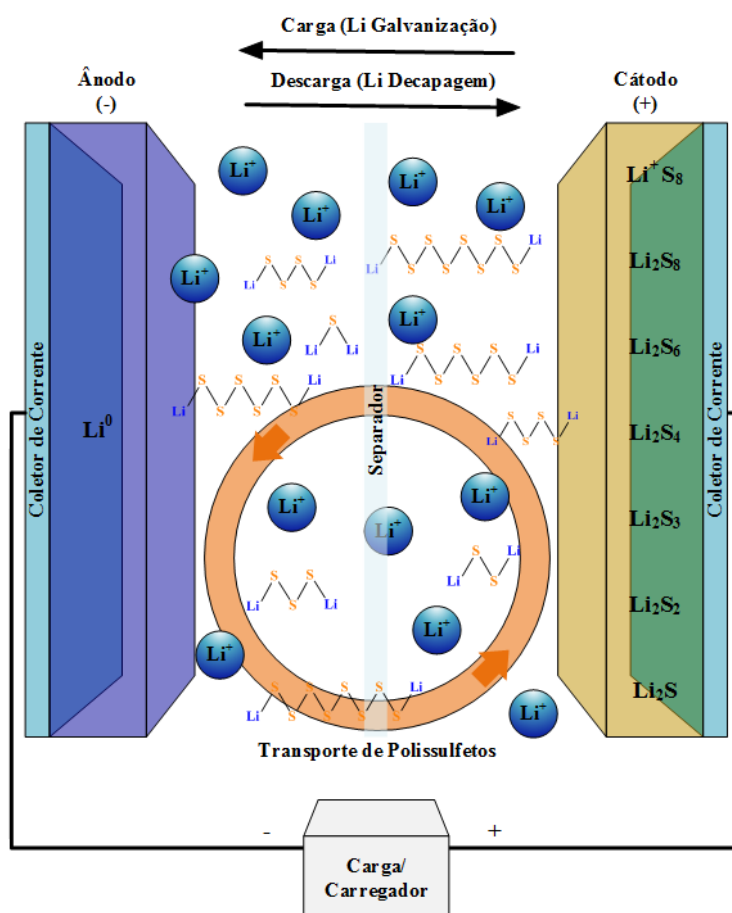


Figura 2.2: Ilustração de uma bateria com sistema eletroquímico Lítio-Enxofre (Li-S) [9].

Uma vez que se trata de um sistema reversível, no processo de carga, quando se impõe uma corrente na bateria descarregada, os polissulfetos são transportados novamente até ao cátodo onde o enxofre dos polissulfetos sofre oxidação e deposita-se. Os Li^+ gerados neste processo inverso reduzem-se e depositam-se sobre o ânodo como se de um processo de galvanização se tratasse. Com este processo finalizado a bateria está apta para realizar um novo ciclo de descarga-carga.

O súbito interesse por estas baterias deve-se à sua elevada capacidade específica teórica ($1.672 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) e elevada densidade energética ($2.600 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), com um potencial de 2,1 V, assumindo que a reação do lítio com o enxofre até se formar sulfeto de lítio (Li_2S) é completa como se pode verificar pela Equação (1). Expandido a equação observa-se o elevado potencial do sistema Li-S (Equação (2)) [7, 10].



Outras vantagens que advêm do uso do enxofre nestas baterias consistem no reduzido preço e na dispersão do enxofre a nível global. Acrescenta-se ainda a existência de mecanismos intrínsecos que impedem a sobrecarga, aumentando a segurança destas baterias e a possibilidade de as utilizar numa vasta gama de temperaturas. Para além disso, apresentam elevado potencial para suportarem vários ciclos (carga-descarga) [7].

Porém, existem várias problemáticas associadas à utilização do enxofre, impedindo que os sistemas secundários baseados em Li-S surjam no mercado. Para além da fraca condutividade elétrica intrínseca do enxofre à temperatura ambiente ($5 \times 10^{-30} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), verifica-se também que baterias que apresentam maiores densidades de enxofre, apresentam falhas mecânicas: o cátodo, entre ciclos, apresenta fendas (*cracking*) e começa a descascar (*peeling*), o que reduz drasticamente o desempenho das baterias [11].

A seleção do eletrólito é também fulcral para o ótimo funcionamento das baterias. O eletrólito é o mediador que transporta os catiões de lítio e dissolve os polissulfetos, tendo um impacto direto no desempenho das baterias. O volume de

eletrólito afeta por si só o desempenho da bateria, onde grandes volumes conduzem a elevadas capacidades de descarga iniciais o que, em contrapartida, reduz a densidade de energia da bateria, sendo por isso crítico contrabalançar o volume de eletrólito com a quantidade de enxofre [11].

Eletrólitos de baixa viscosidade e elevada solubilidade de PS favorecem a reação da célula. No entanto, a dissolução dos PS provoca um impacto negativo no efeito de coulomb e na capacidade de retenção. Durante o processo de descarga, o enxofre é reduzido gradualmente em polissulfetos solúveis (Li_2S_8 , Li_2S_6 e Li_2S_4). Posteriormente, Li_2S_4 é reduzido em PS insolúveis (Li_2S_2 e Li_2S) que se precipitam sobre o elétrodo no fim do ciclo. No processo contrário, carga, os PS insolúveis são inicialmente oxidados em PS solúveis, seguidamente são convertidos em enxofre que se deposita no elétrodo. Contudo, quando os polissulfetos existem em excesso no eletrólito, podem formar um revestimento não condutor sobre o elétrodo, o que vai afetar negativamente o próximo processo de descarga. Para além disso, o enxofre nestes tipos de sistemas apresenta um vasto conjunto de reações que produzem polissulfetos intermédios como é demonstrado nas equações (3) - (9) [11, 12].

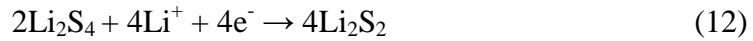


Todavia neste sistema podem ser definidos dois *plateaus* de potencial e cinéticas distintas para as reações que ocorrem envolvendo polissulfetos de lítio:

Um *plateau* superior com rápida cinética composto pelas equações (10) e (11) [13]:



Um *plateau* inferior com cinética mais lenta composto pelas equações (12) e (13) [13]:



2.3. Desenvolvimento de materiais contendo enxofre para baterias Li-S

Atualmente existe uma clara corrida para o desenvolvimento de materiais que tentam explorar o enxofre como material ativo para cátodos de baterias Li-S. Assiste-se, de igual forma, a um claro esforço por parte de universidades e empresas, por todo o mundo, no sentido de conseguir atingir sistemas Li-S com uma densidade energia superior a $500 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. Uma das vertentes mais comuns, no que toca ao desenvolvimento de novos materiais para cátodos de baterias de enxofre, consiste na criação de materiais compósitos como por exemplo nanocátodos híbridos. Espera-se com estes novos materiais criar baterias recarregáveis com elevada capacidade e estáveis. Seguem-se alguns dos casos mais referenciados na bibliografia [13, 14, 15].

2.3.1. Materiais compósitos *Core-Shell*

Um núcleo (*core*) de material electroquimicamente ativo é recoberto por uma cobertura (*shell*) condutora, capaz de prover uma passagem rápida para os eletrões em qualquer direção. Para além disso, a cobertura protege o núcleo contra alterações químicas e físicas. Neste tipo de aplicação emprega-se enxofre como núcleo e polímeros condutores como cobertura. Um exemplo deste material são os compósitos S@PTh, que consistem em aplicar uma técnica de polimerização oxidativa *in situ* com enxofre como material ativo (Figura 2.3). Nesta situação o revestimento PTh (politiofeno) atua como um aditivo condutor e um agente de absorção poroso capaz de melhorar a capacidade e aumentar o número de ciclos da bateria de enxofre [16, 17, 18].

Neste tipo de compósitos são ainda empregues, PEDOT (Poly(3,4-etilenedioxitiofeno)), carbono na forma de grafeno e nanotubos de carbono multiparedes (MWCNT - *Multiwall Carbon Nanotubes*). Estão ainda a ser investigados revestimentos

à base de óxidos inorgânicos (SiO_x e VO_x) que poderão diminuir o efeito dos polissulfetos, concedendo uma ligeira parte da capacidade inicial da bateria. Para além disso, estruturas híbridas com duplo design *core-shell* para sistemas Li-S são possíveis estratégias para lidar com a química peculiar do enxofre [16, 17, 18].

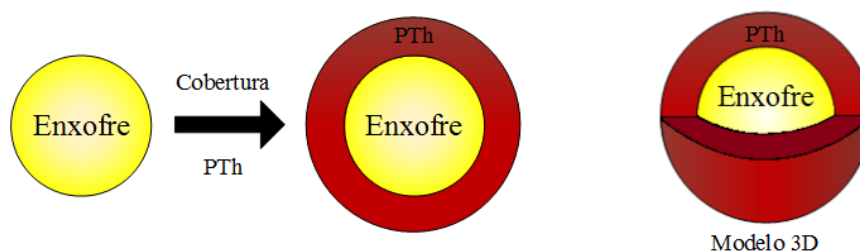


Figura 2.3: Estrutura *core-shell* S@PTh para compósitos com revestimento de PTh e núcleo ativo de enxofre [16]

2.3.2. Materiais compósitos *Yolk-Shell*

O perfil *yolk-shell* tem uma configuração *core@void@shell*, isto é, entre o núcleo e a cobertura existe uma região vazia. Este tipo de compósito tornou-se numa nova plataforma para o armazenamento de energia e conversão, muito similar à arquitetura *core-shell*, que providencia uma barreira preventiva contra a agregação ou dissolução do material ativo encapsulado. Neste caso, o espaço vazio entre a cobertura e o núcleo permite acomodar variações de volume do eletrodo durante os ciclos de carga-descarga, que é importante para melhorar a capacidade de retenção das baterias [19, 20].

O trabalho mais característico deste tipo de arquitetura são os materiais compósitos *core-shell* S@TiO₂, que utilizam óxido de titânio (TiO₂) como revestimento, e são formados por meio de um processo de síntese de revestimento e dissolução (Figura 2.4). Outro exemplo consiste na síntese de PANi-S *yolk-shell* (polianilina-enxofre) por intermédio do aquecimento e vulcanização. Contudo, as estruturas *yolk-shell* apresentam procedimentos de síntese complexos e ocorrem em condições específicas. O conteúdo de enxofre encapsulado deve ser precisamente controlado de forma a reter-se espaço vazio suficiente para a expansão. Para além disso, a cobertura deve ser rígida, elétrica e ionicamente condutora e é importante desenvolver um processo simples que permita criar cátodos de enxofre com as especificações desejadas. [19, 20].

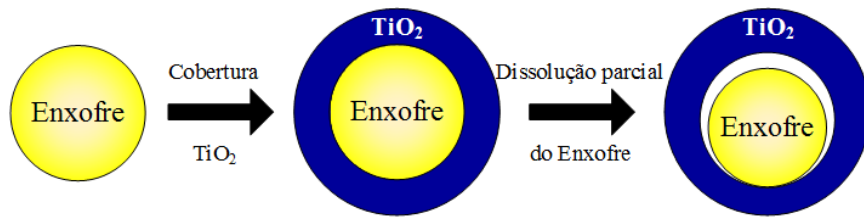


Figura 2.4: Estrutura *yolk-shell* para compostos com revestimento de TiO_2 e núcleo ativo de enxofre S@TiO_2 [20].

2.3.3. Materiais compósitos *Self-Weaving MWCNT*

Do ponto de vista prático os nanotubos de carbono multi-parede são materiais com potencial de aplicação devido à sua síntese escalonável e de baixo preço incluindo armazenamento de energia e conversão, transístores, sensores e *displays*. A incorporação de MWCNT em elétrodos não só providencia uma caminho rápido para os eletrões à nano escala mas também estabiliza o elétrodo. Para além disso, os nanotubos de carbono funcionam como uma rede que captura os polissulfetos formados que tendem a migrar [13, 21, 22].

O benefício da rápida transferência de eletrões, de iões e da capacidade de se ajustar às mudanças de volume por parte das ligações formadas pelos MWCNT asseguram uma elevada capacidade e uma boa retenção dos ciclos de carga-descarga. Para além disso, existe a formação de macroporos no elétrodo, o que permite uma melhor retenção de eletrólito [13, 21, 22].

Todavia, as ligações robustas e *o cross-linked* formado pelos nanotubos limitam as transferências dos eletrões e iões apenas ao eixo dos MWCNT, o que reduz o desempenho da célula. As áreas e volumes dos nano tubos são menores que o grafeno e carbono poroso, o que limita também a carga de enxofre e a existência de menor interface de atividade cinética [13, 21, 22].

2.3.4. Materiais compósitos à base de grafeno (2D/3D)

Recentemente investigadores têm-se focado em materiais à base de grafeno com elevado potencial para cátodos de baterias Li-S de elevado desempenho. Os dois métodos mais usados para introduzir enxofre no grafeno são a infusão térmica e a deposição química, sendo a última a mais usual a fim de dispersar uniformemente o enxofre e aumentar o contacto entre a área do grafeno bidimensional (2D). A elevada dispersão do enxofre sobre o grafeno melhora significativamente a utilização do

enxofre. Por sua vez, a estrutura do grafeno 2D aumenta a transferência dos elétrons e iões e melhora a cinética das reações. No entanto, o grafeno não é capaz de confinar os PS devido às grandes áreas dos poros das galerias entre camadas e à natureza hidrofóbica [23, 24, 25].

Posteriormente foram produzidos cátodos de enxofre formados por grafeno com base hierárquica tridimensional (3D), tornando-se numa nova estratégia para solucionar os problemas associados ao enxofre. Desta forma é possível maximizar a utilização do enxofre e aumentar a sua condutividade devido à formação de caminhos para a transferência de elétrons. A abundancia de mesoporos e a estrutura robusta é capaz de reter os polissulfetos e acomodar melhor as mudanças de volume [23, 24, 25].

2.3.5. Materiais compósitos à base de carbono poroso com estrutura hierárquica

Os materiais à base de carbono poroso têm chamado muita atenção na área das baterias Li-S nos últimos anos devido ao seu baixo peso, elevada condutividade e à grande capacidade de fisiossorção. Foram produzidas várias matrizes de carbono com morfologia controlada e porosidade ajustada que se demonstraram eficientes contra a dissolução dos PS, que é a maior causa de degradação da capacidade das baterias [13, 26, 27].

No entanto, a pulverização que surge dos cátodos devido à expansão pode ser facilmente evitada com o preenchimento dos poros com enxofre, estando esta expansão associada à formação dos polissulfetos. A porosidade existente nestes carbonos permite uma maior área específica e um maior volume capaz de acomodar o enxofre. Por outro lado, os mesoporos apresentam um excelente meio para o transporte de Li^+ . Outras soluções têm surgido para lidar com o problema dos polissulfetos, onde se efetua a quebra dos anéis de S_8 em S_4 e S_2 evitando os PS ao longo da cadeia de transição do S_8 , polissulfetos e sulfeto [28, 29].

Na Figura 2.5 é apresentado um resumo das estratégias desenvolvidas para os novos cátodos de enxofre para baterias Li-S com as características e propriedades correspondentes a cada uma delas.

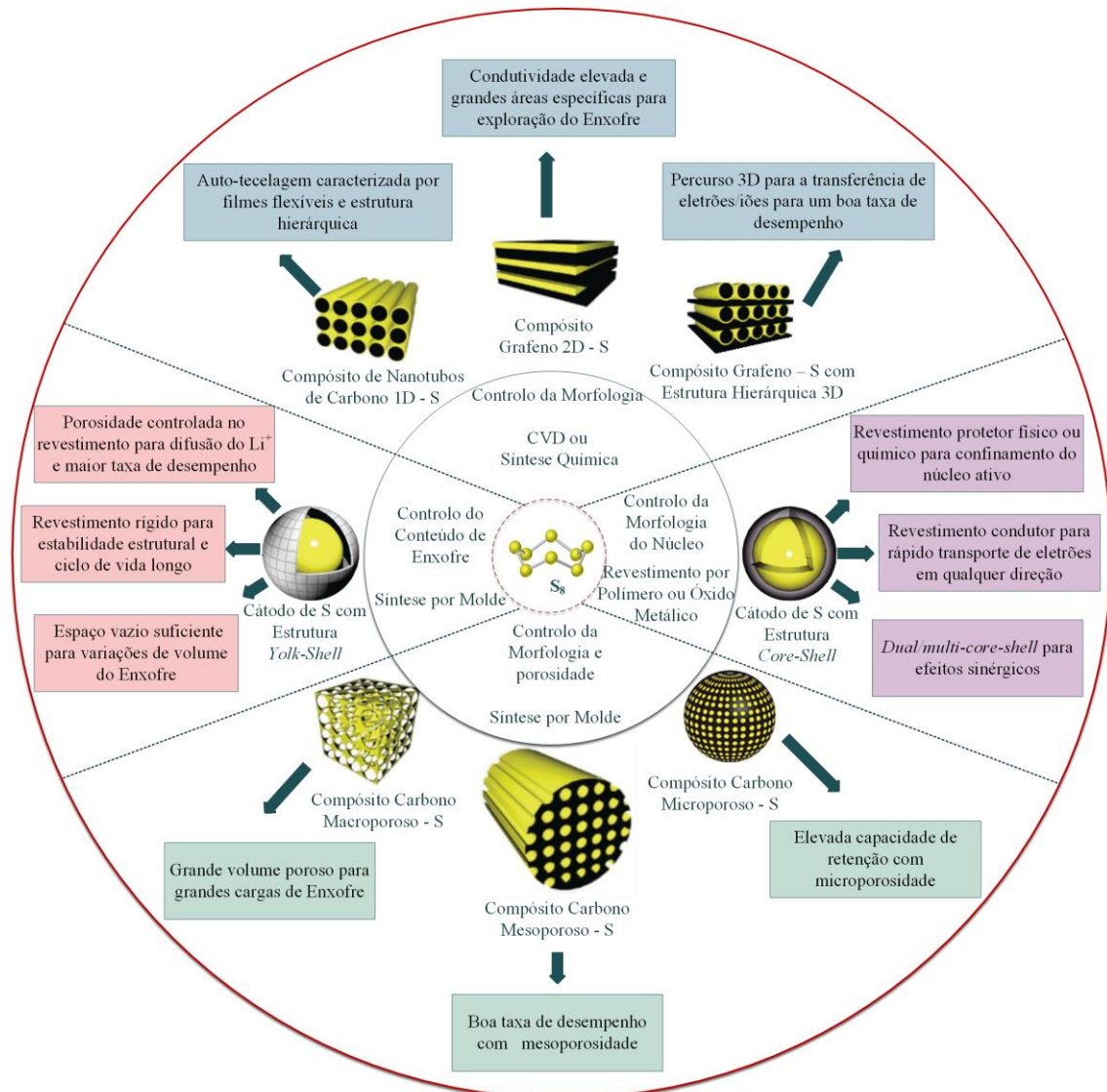


Figura 2.5: Ilustração das estratégias típicas para cátodos de enxofre (S) para baterias Li-S com as características e propriedades correspondentes [13].

2.4. Polimerização de materiais com enxofre

Para além das técnicas desenvolvidas para produzir materiais compósitos contendo enxofre, outras técnicas têm explorado a capacidade do enxofre em ser polimerizado. Estas técnicas têm-se mostrado capazes de aumentar a processabilidade do enxofre, aumentar a sua condutividade mantendo as propriedades eletroquímicas inerentes do elemento [1, 2]. Seguem-se alguns dos processos até agora investigados e de interesse para a presente dissertação.

2.4.1. Polimerização por abertura de anel (ROP)

Sabe-se que em condições ambientais o enxofre elementar, principalmente na forma de moléculas anelares de 8 membros, funde numa fase líquida límpida a 120-124 °C. Neste material fundido, o enxofre forma anéis com 8-35 átomos. Elevando a temperatura até aos 159 °C, designada de temperatura de chão, a mistura encontra um equilíbrio de polimerização por abertura de anel (ROP - *Ring-opening polymerization*) do monómero S₈ num polissulfano linear com extremidades de cadeia dirradicalar que naturalmente polimeriza em enxofre polimérico de elevado peso molecular. Esta estrutura dirradical do enxofre polimérico exhibe uma cor vermelha escura, que posteriormente despolimeriza retornando à forma de anel monomérico, com tamanho variado.

Porém, este material polimérico produzido pelo ROP caracteriza-se por ser um material semicristalino, sólido e intratável, apresentando propriedades mecânicas fracas, pouco passível de ser fundido e pouco processável. A estrutura dirradicalar pode ser estabilizada modificando as extremidades das cadeias lineares, recorrendo à copolimerização com dienos, como por exemplo dicitlopentadieno, originando materiais cristalinos mas quebradiços (Figura 2.6). Estes materiais poliméricos de enxofre estabilizados são maioritariamente empregues na vulcanização da borracha.

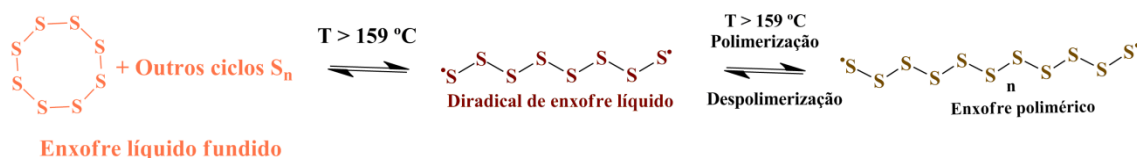


Figura 2.6: Esquema do ROP térmico - formação de dirradicais de enxofre polimérico, a cerca de 159 °C os anéis de S₈ quebram e formam cadeias lineares com radicais nas extremidades, nesta fase ocorre mudança de cor de castanho para laranja [1].

Nos últimos tempos têm sido criadas estratégias que pretendem desenvolver mecanismos de copolimerização por incorporação de materiais poliméricos com o propósito de alterar as propriedades do enxofre elementar [1]:

- Copolimerização de S₈ anionicamente com recurso a sulfeto de propileno para preparar polissulfetos lineares contendo até nove ligações S-S;
- Copolimerização radicalar livre de S₈ com estirenos, originando maioritariamente produtos oligoméricos, exceto as situações em que os

monómeros divinílicos são usados para equilibrar os processos de despolimerização com reticulação;

- Copolimerização de dienos com S_8 a fim de se formar politiofenos aleatórios;
- Copolimerização de dissulfetos cíclicos com S_8 , o que origina copolímeros intratáveis com o incremento da quantidade inicial de enxofre.

Contudo, estes processos resultam em coprodutos com reduzido teor em enxofre. Acrescenta-se ainda que os materiais formados apresentam características pouco favoráveis para explorar o potencial do enxofre e reduzida processabilidade.

2.4.2. Polimerização por vulcanização inversa do enxofre

Mais recentemente, comprovou-se ser possível a criação de polímeros com elevadíssimo teor de enxofre por intermédio da vulcanização inversa. Enquanto que na vulcanização direta ou convencional os polidienos são reticulados com uma pequena fração de enxofre, com o propósito de se formar borracha sintética, na vulcanização inversa procede-se à copolimerização do enxofre em grandes quantidades com pequenas frações de um monómero, como por exemplo o 1,3-diisopropenilbenzeno, que origina copolímeros reticulados em que as cadeias de enxofre formadas são unidas por intermédio das moléculas do monómero divinílico como se observa pela Figura 2.7. Os copolímeros sintetizados mostram-se estáveis contra a despolimerização graças à reticulação.

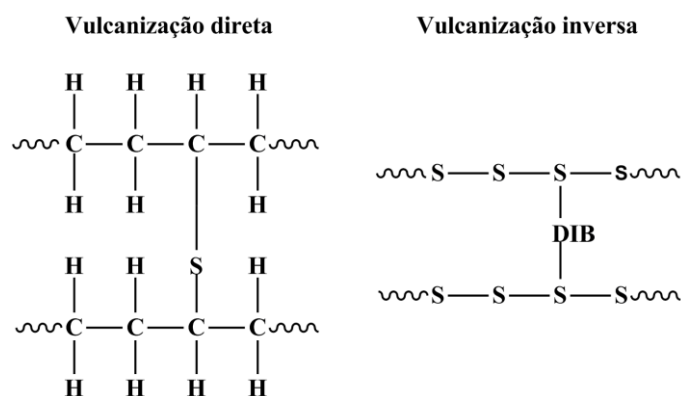


Figura 2.7: Processo de vulcanização direta ou convencional comparativamente ao processo de vulcanização inversa, observa-se que na vulcanização convencional a reticulação das cadeias de dienos por intermédio de enxofre, no processo de vulcanização inversa, as cadeias lineares de enxofre são reticuladas por intermédio do monómero divinílico DIB [2].

A preparação destes copolímeros, por intermédio da vulcanização inversa, consiste em dissolver diretamente o monómero divinílico no enxofre fundido. Procedese à fusão do enxofre até que este atinja aos 185 °C, de forma a promover o ROP com a produção eficiente de cadeias de enxofre com dirradicais nas extremidades. Neste instante é depositado sobre a mistura oligomérica fundida o DIB, observando-se após alguns momentos, a formação de copolímero vítreo como se pode avaliar pelo esquema apresentado na Figura 2.8.

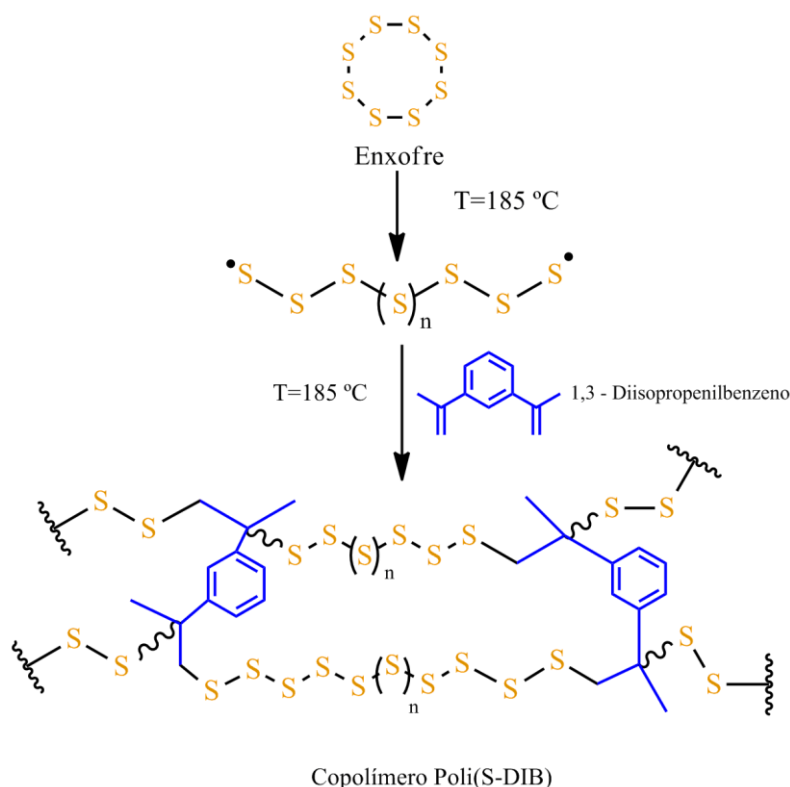


Figura 2.8: Diagrama da copolimerização do enxofre com DIB com a formação de copolímeros de enxofre quimicamente estáveis com reticulação química por meio do DIB [1].

Este processo de copolimerização permite o controlo direto das propriedades termomecânicas e a transparência ótica dos copolímeros através da variação das proporções de reagentes iniciais (S-DIB) entre frações de 10% a 50% de DIB. A seleção deste monómero divinílico deve-se ao facto de apresentar um ponto de ebulição superior à temperatura em que ocorre o ROP do S_8 , evitando-se assim a sua evaporação [30].

O processo de vulcanização inversa para a obtenção de copolímeros com elevado teor de enxofre mostrou-se favorável quanto extrapolado para a produção em larga escala a fim de se possibilitar a produção de baterias Li-S. Todavia, foi reportada a ocorrência do efeito de Trommsdorff-Norrish à escala de 1 quilograma, onde a reação

de polimerização por radicais livres (FRP – *Free Radical Polymerization*), apresenta um comportamento perigoso que se deve ao aumento localizado da viscosidade no sistema que torna as reações terminais lentas. Se este fenómeno não for impedido, a polimerização pode originar copolímeros com características distintas às que eram pretendidas. Para impedir a ocorrência de tal fenómeno é sugerido o uso de temperaturas inferiores na copolimerização [31].

2.4.3. Polimerização de copolímeros com elevado teor de enxofre por CRP via RAFT

Para além da clássica polimerização por radical livre, foi posteriormente publicado a possibilidade de controlar a reação de copolimerização por vulcanização inversa. Para isto, recorre-se à polimerização radicalar controlada por intermédio da polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação [10, 30].

Tipicamente, a polimerização radicalar controlada permite a síntese de materiais com topologia controlada (linear, estrela, excerto/pente, polímeros híper ramificados) com composição controlada (gradiente/monómero bloco) e com funcionalidade controlada (cadeias com grupos funcionais, estrelas multifuncionais). Com a polimerização linear CRP permite-se a produção de materiais com distribuição de peso molecular muito similar e copolímeros com comprimentos ajustado (Figura 2.9). É ainda comum que as reações de CRP tenham em média um tempo de vida superior às FRP que caracteristicamente duram escassos segundos a alguns minutos [32].

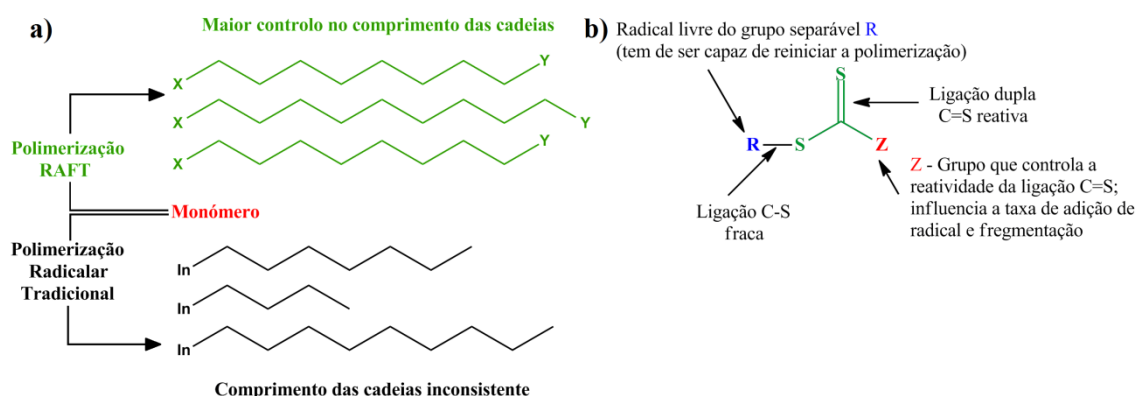


Figura 2.9: Comparação entre – a) polímeros com polimerização radicalar livre (FRP) e polimerização radicalar controlada CRP-RAFT; b) e estrutura típica do agente RAFT.

A adição do agente RAFT neste tipo de copolimerização teve como objetivo a extensão do tempo de reação durante horas, já que na sua ausência a reação dura

escassos minutos. É ainda referido que a adição deste agente permite controlar a viscosidade do copolímero. Estas novas características atribuídas aos copolímeros com elevado teor de enxofre poderão ter relevância a nível industrial e na utilização em baterias [10].

2.4.4. Eletroquímica dos copolímeros com elevado teor de enxofre com reticulação DIB em sistemas Li-S

A utilização dos copolímeros de enxofre como material ativo dos cátodos mostrou-se capaz de desenvolver capacidades iniciais elevadas, reduzida perda de capacidade inicial e uma redução constante da capacidade por ciclo. O desempenho melhorado das baterias com estes copolímeros ativos decorre da geração de organossulfetos (unidades DIB) e segmentos polissulfetos de lítio lineares (Li_xS_y) por via da fragmentação eletroquímica do copolímero inicial. É sugerido que os organossulfetos suprimem a deposição de produtos de descarga insolúveis (Li_2S_3 , Li_2S_2 , Li_2S) e são distintos das baterias Li-S concebidas, recorrendo ao nanoencapsulamento do enxofre para impedir a dissolução de polissulfetos lineares [33].

As baterias com estes novos copolímeros ativos (com um teor de DIB inferior a 15%) têm mostrado um comportamento idêntico às baterias Li-S que usam S_8 , com a exceção da formação de organossulfetos, como por exemplo tiolado de DIB, após descarga do copolímero. Estes organossulfetos depositam com os restantes polissulfetos solúveis de menor ordem que os “plastifica” permitindo ciclos de carga-descarga mais eficientes. É proposto ainda que durante a descarga dos copolímeros em regime de *plateau* de potencial elevado, a formação de organossulfetos de DIB de ordem superior e Li_2S_8 (Figura 2.10 a) 1 e 2) e, com posterior reação, ocorre a formação de organossulfetos de menor cadeia e Li_2S_4 (Figura 2.10 a) 3 e 4).

Descarregando o sistema para um *plateau* de potencial ainda mais baixo, ocorre a conversão dos organossulfetos de menor cadeia e Li_2S_4 em organossulfetos completamente descarregados, com formação de polissulfetos insolúveis Li_2S_3 e Li_2S_2 (Figura 2.10 a) 5 e 6). No sistema, os polissulfetos insolúveis são então plastificados devido à presença das unidades de organossulfetos geradas durante a descarga, no que resulta em menores perdas de capacidades.

Contudo, em testes em que o conteúdo de DIB é superior ($> 15\%$ DIB), os organossulfetos de DIB apresentam-se em maior concentração no eletrólito e em equilíbrio com outros polissulfetos livres (Li_2S_3) que reformam polissulfetos de maior ordem (Figura 2.9 b)). Por sua vez, os polissulfetos de maior ordem são mais solúveis no eletrólito, e não depositam eficientemente com os polissulfetos de ordem menor no cátodo, o que resulta numa rápida perda de capacidade [33].

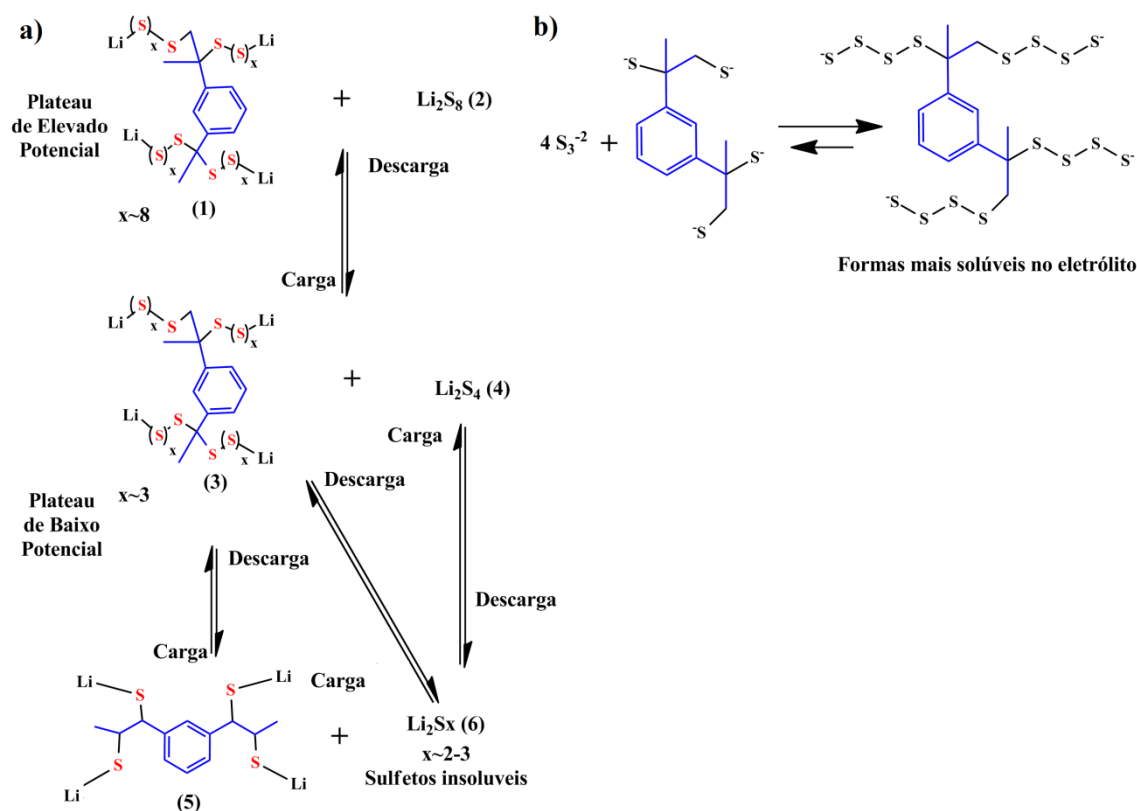


Figura 2.10: Proposta de esquema eletroquímico dos copolímeros de enxofre em baterias Li-S a) e equilíbrio proposto entre polissulfetos de baixa ordem e organossulfetos produtos de descarga, no qual maior composição de DIB favorece a formação de polissulfetos solúveis de ordem superior b) [33].

Capítulo 3

Instrumentação e Materiais

No presente capítulo é elaborada uma listagem dos reagentes, instrumentação e materiais utilizados nas sínteses, testes e nas aplicações práticas consideradas. Outras informações úteis sobre os reagentes utilizados podem ser consultadas no Anexo I (Tabela A.1)

3.1. Reagentes e instrumentação utilizada nas sínteses dos Poli(S-DIB)

Os reagentes utilizados nas reações de vulcanização inversa foram:

- Enxofre (S sob a forma de S₈, 99,5%, refinado *Acros*) (Figura 3.1);
- 1,3-diisopropenilbenzeno (DIB, 97%, *Aldrich*) (Figura 3.2).

Nas reações de polimerização do enxofre com agente RAFT foi utilizado o seguinte reagente:

- 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid (DDMAT, 98%, *Aldrich*) (Figura 3.3).



Figura 3.1: Enxofre sob a forma de S₈.

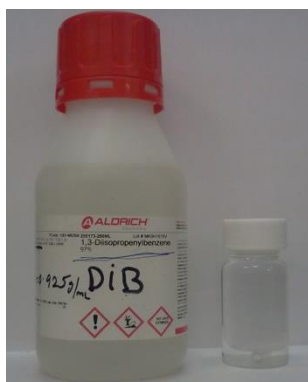


Figura 3.2: 1,3-diisopropenilbenzeno (DIB).



Figura 3.3: 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid (DDMAT).

As massas dos reagentes foram pesadas na balança RADWAG (modelo AS 220/C/2) e os volumes foram medidos recorrendo a micropipetas.

As sínteses do Poli(S-DIB) ocorreram com auxílio a banhos termostáticos em tinas de vidro e parafina líquida. As polimerizações foram realizadas em frascos de vidro de 20 mL na presença de agitadores magnéticos. O banho termostático foi preparado recorrendo a placa de aquecimento VWR (modelo VMS-C7 *advance*)

equipada com termopar e agitação magnética. Foram ainda utilizadas estruturas e suportes típicos para as reações deste género.

3.2. Materiais utilizados noutras sínteses

Nas tentativas de síntese de polímeros à base de DIB foram utilizados os seguintes reagentes e iniciadores:

- 1,3-diisopropenilbenzeno (DIB, 97%, *Aldrich*);
- Tolueno ($C_6H_5CH_3$, 99,90%, *JMGS*);
- 2, 2'-azobis (2-metil-propionitrilo) (AIBN, $\geq 98\%$, *Fluka*) (Figura 3.4);
- Peróxido de benzoílo (BPO, $\geq 97\%$, *Fluka*) (Figura 3.5).

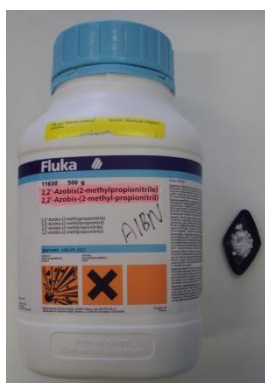


Figura 3.4: 2,2'-azobis (2-metil-propionitrilo) (AIBN).



Figura 3.5: Peróxido de benzoílo (BPO).

As sínteses foram executadas em banhos termostáticos usando copos de reação de 250 mL com parafina líquida recorrendo à placa de aquecimento *VWR (modelo VMS-C7 advance)* equipada com termopar e agitação magnética. As reações foram efetuadas em frascos de 20 mL, na presença de agitadores magnéticos. Foram usadas estruturas e suportes para adequados.

3.3. Materiais utilizados em voltametria cíclica

Nos testes de voltametria cíclica clássica, o eletrólito foi preparado em copos de reação de 100 mL recorrendo aos seguintes reagentes:

- Ácido clorídrico (HCl, 36,7%, *Fisher Scientific*);
- Cloreto de ferro (III) ($FeCl_3$, 98% anidro, *Acros Organics*) (Figura 3.6);
- Cloreto de ferro (II) tetra-hidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 99,0%, *Sigma-Aldrich*) (Figura 3.7);
- Água desionizada (Água DI).



Figura 3.6: Cloreto de ferro (III).



Figura 3.7: Cloreto de ferro (II) tetra-hidratado.

A preparação das pastas para aplicação nos elétrodos foi realizada em almofariz de cerâmica e mesclada com pilão. Na preparação das pastas utilizou-se os seguintes reagentes:

- Enxofre (S sob a forma de S_8 , 99,5% refinado, *Acros Organics*);
- Carbono Condutor C65 (*TIMCAL Graphite & Carbon*) (Figura 3.8);
- Polietileno (PE) (Figura 3.9);
- Clorofórmio ($CHCl_3$, > 99,9%, *Solvay*).



Figura 3.8: Carbono Condutor C65.



Figura 3.9: Polietileno (PE).

A preparação do eletrólito aquoso para análise das propriedades eletroquímicas do enxofre e dos copolímeros consistiu na utilização de:

- Ácido perclórico ($HClO_4$, 70%);
- Água desionizada

Os testes de voltametria cíclica efetuados em solventes orgânicos foram realizados recorrendo aos seguintes reagentes:

- N,N-dimetilformamida (DMF, 99,95%, *Fisher Scientific*) (Figura 3.10);
- Tiosulfato de amónio ($(NH_4)_2S_2O_3$, *MERCK*) (Figura 3.11);

- Brometo de lítio (LiBr, 99,4%, *Riedel-de Haën*) (Figura 3.12);
- Fluoreto de amónio (NH₄F, 95%, *MERCK*) (Figura 3.13);
- Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBAB, indicado para análises eletroquímicas, ≥ 99%, *Fluka*) (Figura 3.14);
- Enxofre (S sob a forma de S₈, 99,5% refinado, *Acros Organics*);
- Sulfeto de lítio (Li₂S, 99,98%, *Aldrich*) (Figura 3.15).

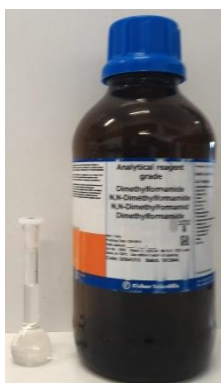


Figura 3.10: N,N-dimetilformamida (DMF).

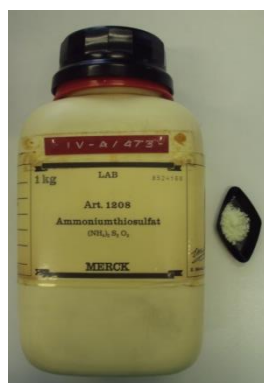


Figura 3.11: Tiosulfato de amónio.



Figura 3.12: Brometo de lítio.



Figura 3.13: Fluoreto de amónio.



Figura 3.14: Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBAB).



Figura 3.15: Sulfeto de lítio.

A determinação das propriedades eletroquímicas do enxofre dissolvido em DMF, com variação de temperatura, ocorreu em frasco de 20 mL na presença de agitador magnético. O controlo da temperatura e agitação foi realizado recorrendo à placa de aquecimento IBX Instruments (modelo *H03D Series*) equipada com termopar.

3.4. Instrumentação utilizada nos testes de voltametria cíclica

Nas análises por voltametria cíclica esteve envolvida a utilização do potenciostato *XPOT* da *ZAHNER* (Figura 3.16). Este equipamento é um potenciostato externo que opera na gama ± 500 mA e ± 10 V (± 25 V *compliance voltage*) sendo utilizado, por exemplo, em experiências com eléctrodos disco-anel e configurações em

multicélulas. É um potenciostato de quatro quadrantes de baixa potência que pode ser usado em conexão com um espectrômetro de impedância *IM6 / Zennium*. As especificações técnicas do *XPOT* são apresentadas na Tabela 3.1.

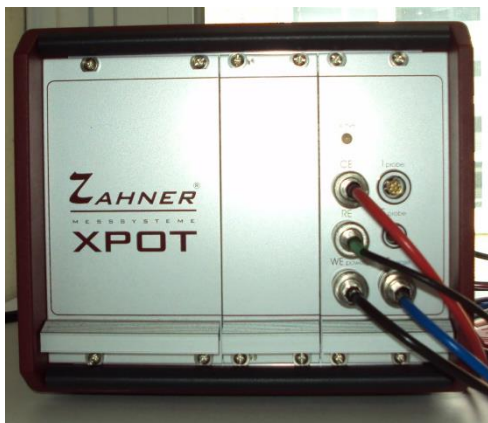


Figura 3.16: Potenciostato - XPOT da ZAHNER.

Tabela 3.1: Especificações técnicas do Potenciostato – XPOT da ZAHNER.

| Modo de operação | pot/gal |
|-------------------------------------|----------------------------|
| Intervalo de potencial | ± 4 V/ ± 10 V |
| Precisão da potência | $\pm 0,1\%$ / ± 1 mV |
| Intervalo de corrente | ± 10 nA - ± 500 mA |
| Precisão da corrente | 0,2%/ ± 100 pA |
| Dissipação da potência | 30 W @ Ta |
| Potência de saída | 12 W @ Ta |
| Intervalo de frequência | 10 μ Hz - 200 kHz |
| Intervalo de impedância | Ω - 1 G Ω |
| Temperatura ambiente do equipamento | 0 °C ... 25 °C |
| Requisitos do sistema | IM6/Zennium + EPC42 |

O *software* utilizado para a aquisição dos voltamogramas a partir do potenciostato *XPOT* foi o *Power-Potentiostats Inspector V 8.1* (Figura 3.17), conhecido também por *PP-Inspector* da ZAHNER. Este *software* está desenvolvido para o equipamento utilizado, sendo indicado para teste de voltametria cíclica. As características deste são apresentadas na Tabela 3.2.

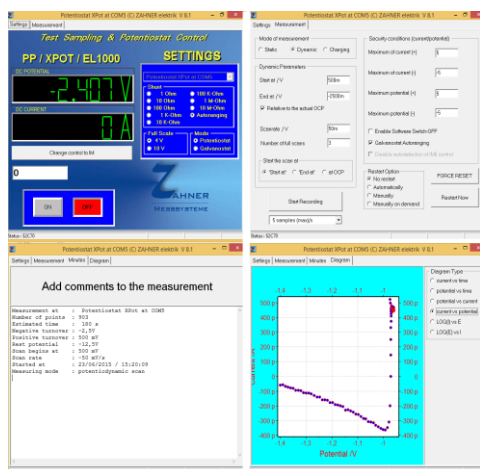


Figura 3.17: Software *Power-Potentiostats Inspector V 8.1* da ZAHNER.

Tabela 3.2: Especificações técnicas do Software *Power-Potentiostats Inspector V 8.1* da ZAHNER

| | |
|--------------------------------|---|
| Métodos de análise suportados | Teste de amostras |
| | Potencial vs. Tempo Corrente vs. Tempo Ciclos de carga/descarga |
| Compatível com os equipamentos | PP-Series Xpot EL1000 |
| | |
| Versão do Software | 8.1 |

Nos testes de voltametria cíclica foram utilizados vários elétrodos com diferentes características. Nos tópicos que se seguem são apresentados os elétrodos e respectivas especificações técnicas.

- Elétrodos de grafite (Figura 3.18): elétrodos compostos por barras de grafite. As especificações técnicas são apresentadas na Tabela 3.3.

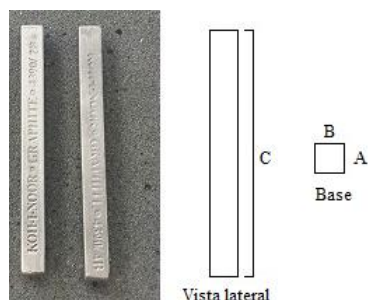


Figura 3.18: Elétrodos de grafite.

Tabela 3.3: Especificações técnicas do elétrodo de grafite.

| Material | Grafite (G) |
|-------------------------|------------------|
| (A) | 4 mm |
| (B) | 4 mm |
| (C) | 70 mm |
| Conexão elétrica | Pinças crocodilo |

- Elétrodo de platina de 4 cm² (Figura 3.19): elétrodo de platina (Pt) da *Sensortechnik Meinsberger* com uma configuração típica de contra elétrodo. As especificações deste elétrodo são referidas na Tabela 3.4.



Figura 3.19: Elétrodo de platina (Pt) de 4 cm² da *Sensortechnik*.

Tabela 3.4: Especificações técnicas do elétrodo de platina (Pt) de 4 cm² da *Sensortechnik*.

| Material | Platina (folha) |
|-----------------------------|------------------------------------|
| Geometria | Quadrado |
| Área | 4 cm ² |
| Configuração | Contra elétrodo |
| Aplicação | Célula eletroquímica (KMZ 3/5, NF) |
| Conexão elétrica | Banana 4 mm |
| Código de referência | Platingenelektrode |

- Elétrodo de aço (Figura 3.20): elétrodo de aço com 4 mm de diâmetro e configuração típica de elétrodo de trabalho revestido a Teflon. As especificações deste elétrodo são referidas na Tabela 3.5.



Figura 3.20: Eléttrodo de aço de 4 mm de diâmetro.

Tabela 3.5: Especificações técnicas do eléttrodo de aço de 4 mm de diâmetro.

| | |
|----------------------------------|------------------|
| Tipo | Aço |
| Revestimento | Teflon |
| Diâmetro de trabalho | ø 4 mm |
| Diâmetro com revestimento | ø 6 mm |
| Comprimento | 84 mm |
| Conexão elétrica | Pinças crocodilo |

- Eléttrodo de referência Ag/AgCl (Figura 3.21): eléttrodo com sistema de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em eletrólito saturado de cloreto de potássio (KCl) a 3 M da *Sensortechnik Meinsberger*. As restantes especificações técnicas deste eléttrodo são apresentadas na Tabela 3.6.

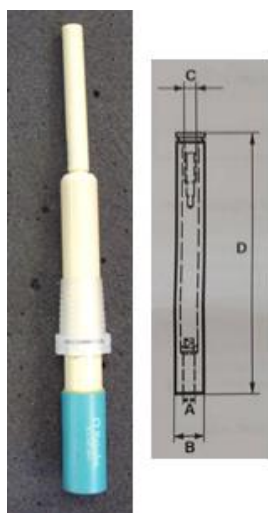


Figura 3.21: Eléttrodo com sistema de referência Ag/AgCl da *Sensortechnik*.

Tabela 3.6: Especificações técnicas do eléttrodo Ag/AgCl da *Sensortechnik*.

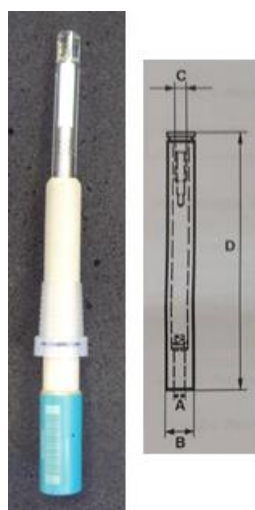
| | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Diâmetro | Vidro, ø 12/5 mm |
| Comprimento | 155 mm |
| Sistema de referência | Ag/AgCl |
| Eletrólito (KCl) | Fluído saturado com KCl com reserva |
| Membrana | Cerâmica |
| Temperatura | -5...80 °C |
| Profundidade de imersão mínima | 10 mm |
| Aplicações | Pequenos volumes, soluções aquosas |
| Conexão elétrica | Banana 4 mm |
| Código de referência | SE 11 NSK-7 |

- Eléttrodo de platina (Pt) (Figura 3.22): eléttrodo de platina com configuração típica de eléttrodo de trabalho com diâmetro de 2 mm, revestido a PEEK (poli(éter) éter-cetona) da *Metrohm*. As especificações técnicas são apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Especificações técnicas do eletrodo de platina (Pt) da *Metrohm*.Figura 3.22: Eletrodo de platina (Pt) da *Metrohm*.

| | |
|-----------------------------|---------------------|
| Referência | 6.1204.120 |
| Tipo | Platina (Pt) |
| Revestimento | PEEK |
| Erro de concentração | < 0,25 mm (típico) |
| Polido | Não |
| Temperatura | 0 - 40 °C |
| (A) | 2 mm ($\pm 0,05$) |
| (B) | 7 mm |
| (C) | M3 |
| (D) | 52,5 mm |
| Conexão elétrica | Banana 4 mm |

- Eletrodo de carbono vítreo (GC) (Figura 3.23): eletrodo de carbono vítreo (GC - *Glassy Carbon*) com configuração típica de trabalho com um diâmetro de 2 mm revestido a vidro da *Metrohm*. As especificações técnicas são consultáveis na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Especificações técnicas do eletrodo de carbono vítreo (GC) da *Metrohm*.Figura 3.23: Eletrodo de carbono vítreo (GC) da *Metrohm*

| | |
|-----------------------------|---------------------|
| Referência | 6.1204.600 |
| Tipo | Carbono Vítreo (GC) |
| Revestimento | Vidro |
| Erro de concentração | < 0,25 mm (típico) |
| Polido | Sim |
| Temperatura | 0 - 50 °C |
| (A) | 2 mm ($\pm 0,1$) |
| (B) | 7 mm |
| (C) | M3 |
| (D) | 52,5 mm |
| Conexão elétrica | Banana 4 mm |

3.5. Materiais utilizados na produção de células eletroquímicas

Na construção dos cátodos das células eletroquímicas foi necessário preparar cinco componentes, o ânodo, o cátodo o separador ânodo/cátodo, o coletor de elétrons e o eletrólito. Na produção dos cátodos foi empregue o mesmo método que na produção das pastas para voltametria cíclica. Nos diferentes cátodos produzidos foi utilizado:

- Enxofre (S sob a forma de S₈, 99,5% refinado, *Acros Organics*);
- Carbono Condutor C65 (*TIMCAL Graphite & Carbon*);
- Polietileno;
- Clorofórmio (CHCl₃, > 99,9%, *Solvay*);
- Poli(S-DIB) 10 % DIB;
- Poli(S-DIB) ¹/₅₀ RAFT (6 horas).

Na construção dos ânodos foi utilizado:

- Lítio metálico (Li) com as dimensões de 1×2 cm.

Na construção do separador ânodo/cátodo foi utilizado:

- Papel de filtro com as dimensões 2×4 cm.

Os eletrólitos foram preparados em vias de 20 mL e foram utilizados os seguintes reagentes:

- N,N-dimetilformamida (DMF, 99,95%, *Fisher Scientific*);
- Brometo de lítio (LiBr, 99,4%, *Riedel-de Haën*);
- 1,4-dioxano (C₄H₈O₂, 99,5%, *Panreac*) (Figura 3.24).

Para o sistema coletor de elétrons foi utilizado:

- Vidro TFO com 3 mm espessura 8 Ω/sq com as dimensões de 2×5 cm (Figura 3.25).

Na lavagem dos coletores de elétrons foram utilizados:

- Água DI;
- Acetona (CH₃(CO)CH₃, 99,6%, *Labchem*).

Foram ainda utilizados os seguintes instrumentos:

- Instrumento de medida – multímetro;
- LED Vermelho (Queda de tensão 1,8 V e corrente máxima 0,02 A);
- LED Verde (Queda de tensão 2,1 V e corrente máxima 0,02 A).



Figura 3.24: 1,4-dioxano.

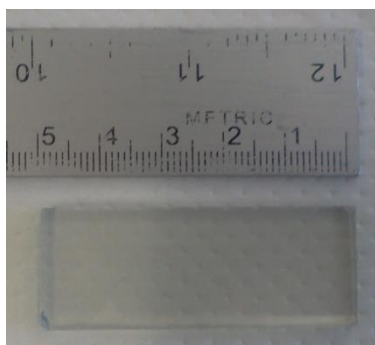


Figura 3.25: Vidro com substrato TFO (2×5 cm).

3.6. Materiais utilizados na produção de DSC

Na construção das DSC foi necessário preparar os substratos, o fotoelétrodo (ânodo), contra elétrodo (cátodo) e o eletrólito.

Na construção dos cátodos foi utilizado:

- Enxofre (S sob a forma de S₈, 99,5% refinado, *Acros Organics*);
- Carbono Condutor C65 (*TIMCAL Graphite & Carbon*);
- Polietileno;
- Clorofórmio (CHCl₃, > 99,9%, *Solvay*);
- Poli(S-DIB) 10 % DIB;
- Poli(S-DIB) 1/50 RAFT (6 horas);
- PEDOT:PSS sintetizado em trabalhos paralelos no LSRE (Figura 3.26).

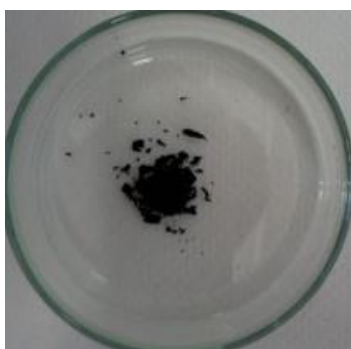


Figura 3.26: PEDOT:PSS sintetizado em trabalhos paralelos no LSRE.

Como substrato foi utilizado:

- Vidro TFO com 3 mm espessura $8 \Omega/\text{sq}$ com as dimensões de 2×5 cm.

Na construção do suporte do fotoelétrodo foi utilizado:

- Pasta de dióxido de titânio (TiO_2 , Ti-Nanoxide T/Sp, *SOLARONIX*) (Figura 3.27)

A sinterização do filme de TiO_2 no substrato foi realizada numa estufa, modelo Furnace 6000, em pratos cerâmicos.

O corante utilizado na construção do fotoelétrodo foi proveniente de:

- Amora preta silvestre (Género *Rubus*) (Figura 3.28).

Na produção dos eletrólitos esteve envolvido a utilização de:

- Iodo (I_2 , 99,8%, *Panreac*) (Figura 3.29);
- Iodeto potássico (KI , 99,5%, *Panreac*) (Figura 3.30);
- Acetonitrilo (ACN , 100%, *Fisher Scientific*) (Figura 3.31);
- Etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 99,5%, *MERCK*) (Figura 3.32).

Nas restantes etapas de lavagem dos fotoelétrodos foi utilizado:

- Água DI;
- Acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$, 99,6%, *Labchem*);
- Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99,5%, *Panreac*).



Figura 3.27: Pasta de dióxido de titânio (TiO_2 , Ti-Nanoxide T/Sp, *SOLARONIX*).



Figura 3.28: Amora preta silvestre (Género *Rubus*).



Figura 3.29: Iodo.



Figura 3.30: Iodeto potássico.

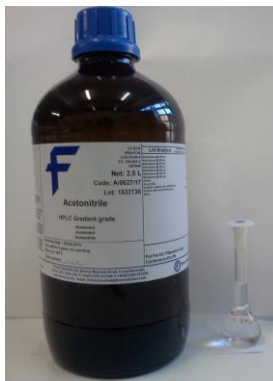


Figura 3.31: Acetonitrilo (ACN).

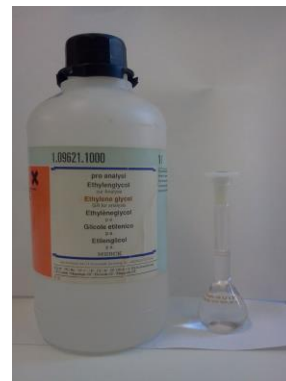


Figura 3.32: Etilenoglicol.

3.7. Instrumentação utilizada nas análises FTIR e produção de materiais com aplicações óticas de IV

Na análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizado:

- Espectrômetro MB *series* da marca *ABB Bomem* (Figura 3.33).

Na análise de líquidos foi utilizado:

- Célula OMNI-CELL da *Specac* (indicada para análise de líquidos) (Figura 3.34);
- Janelas de cristais de cloreto de sódio (NaCl) (Figura 3.35).

A secagem das partículas sólidas de polímeros e do S₈ foi realizada utilizando:

- Câmara de vácuo (Vacucell, *MMM Grup*).

Para análise das partículas sólidas foi necessário utilizar:

- Brometo de potássio (KBr);
- Almofariz e pilão de ágata;
- Prensa manual hidráulica de 15 toneladas da *Specac* (Figura 3.36);
- Bomba de vácuo;
- Molde evacuável para *pellet* de 13 mm da *Specac* (Figura 3.37);
- Suporte de disco de 13 mm com montagem retangular da *Specac* (Figura 3.38).



Figura 3.33: Espectrómetro MB series da *ABB Bomem*.

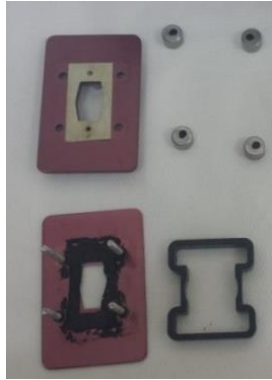


Figura 3.34: Célula OMNI-CELL da *Specac*.

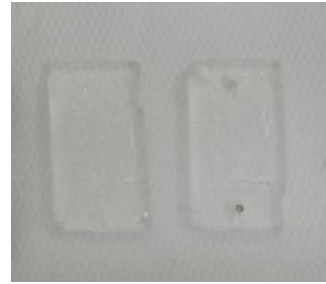


Figura 3.35: Janelas de cristais de cloreto de sódio (NaCl).



Figura 3.36: Prensa manual hidráulica de 15 toneladas da *Specac*.



Figura 3.37: Molde evacuável para *pellet* de 13 mm da *Specac*.



Figura 3.38: Suporte de disco de 13 mm com montagem retangular da *Specac*.

Na elaboração da lente à base do polímero Poli(S-DIB) 50 % DIB foi utilizado:

- Molde de silicone com o formato convexo.

Capítulo 4

Sínteses de Polímeros por Vulcanização Inversa do Enxofre e por CRP-RAFT

O presente capítulo apresenta as características dos copolímeros Poli(S-DIB), existentes no LSRE, que foram utilizados no decorrer do presente trabalho. Será apresentado o processo de copolimerização do enxofre e do 1,3-diisopropenilbenzeno (DIB), via vulcanização inversa, que serviu para criar copolímeros com diferentes quantidades iniciais de reagentes. Serão ainda aqui expostas as sínteses realizadas por polimerização radicalar controlada (CRP), por intermédio da polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT) utilizando DDMAT (*2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropanoic acid*) em diferentes frações. Por último, serão apresentadas as sínteses tentadas com o intuito de produzir polímeros à base do monómero DIB.

4.1. Listagem dos copolímeros Poli(S-DIB) utilizados

Numa fase inicial deste trabalho, foram utilizados copolímeros Poli(S-DIB) para análise FTIR e testes de voltametria cíclica. Estes polímeros foram sintetizados no âmbito da dissertação “*Produção de Materiais com Aplicações Eletroquímicas Através da Vulcanização Inversa do Enxofre*” [2]. Na Figura 4.1 pode-se ver o aspeto destes copolímeros utilizados e na Tabela 4.1 as características apontadas aquando da sua síntese.

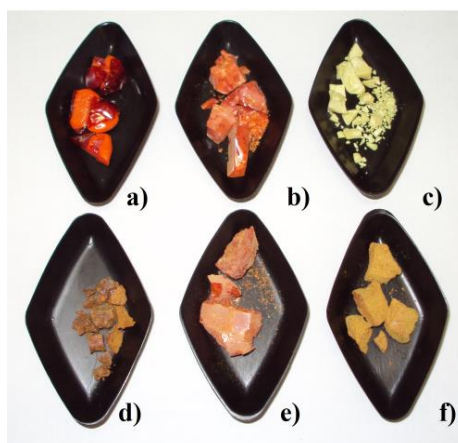


Figura 4.1: Copolímeros com elevado teor de enxofre anteriormente sintetizados e analisados - a) Poli(S-DIB) 4; b) Poli(S-DIB) 6; c) Poli(S-DIB) 9; d) Poli(S-DIB) 10; e) Poli(S-DIB) 11; f) Poli(S-DIB) 12.

Síntese de Polímeros por Vulcanização Inversa do Enxofre e por CRP (RAFT)

Tabela 4.1: Quantidades de reagentes utilizados nas reações de polimerização por vulcanização inversa e algumas notas relevantes [2].

| Exp. | Copolímero | S (g) | DIB (g) | DIB (mL) | % em massa DIB | Temperatura de copolimerização (°C) | Comentário |
|------|----------------|-------|---------|----------|----------------|-------------------------------------|--|
| 4 | Poli(S-DIB) 4 | 4,57 | 1,70 | 1,84 | 27 | 185 | Pretendia-se tirar amostras durante a reação de minuto em minuto. Só foi possível tirar 4 uma vez que a polimerização ocorreu rapidamente. |
| 6 | Poli(S-DIB) 6 | 4,52 | 0,50 | 0,54 | 10 | 185 | Reação com 10 % de massa de DIB em relação à massa total da mistura de reação. |
| 9 | Poli(S-DIB) 9 | 4,57 | 0,50 | 0,54 | 10 | 177 | Nesta reação juntou-se os 0,54 ml de DIB antes de o colocar no banho termostático, desta vez a 130 °C. O objetivo passou por tirar uma amostra aos 130 °C, quando o enxofre se dissolveu totalmente, uma 2. ^a amostra aos 165 °C e uma última 3. ^a aos 177 °C. Esta última estava programada aos 185 °C, mas tirou-se aos 177 °C pois a copolimerização começou a verificar-se a esta temperatura. Após o meio ter arrefecido à temperatura ambiente, mudou de cor para amarelo. |
| 10 | Poli(S-DIB) 10 | 4,51 | 0,50 | 0,54 | 10 | 185 | Acrescentou-se o DIB e o agente RAFT DDMAT (255,84 mg) ao enxofre e só de seguida se colocou no banho termostático. Com este agente RAFT foi possível aumentar o tempo de reação até várias horas (aproximadamente 6 horas) e tirar amostras a diferentes temperaturas. |
| 11 | Poli(S-DIB) 11 | 4,54 | 0,50 | 0,54 | 10 | 161 | Repetição da experiência n.º 9 com o objetivo de produzir mais produto. Desta vez a cor característica final, vermelho opaco, manteve-se. |
| 12 | Poli(S-DIB) 12 | 4,51 | 0,50 | 0,54 | 10 | 185 | Repetição da experiência n.º 10 com a finalidade de produzir mais produto para análise CV. O tempo total de reação foi de 6h04min23s19c, momento no qual se decidiu parar a agitação e desligar a placa de aquecimento para se obter a polimerização final (255,6 mg de DDMAT). |

4.2. Síntese de copolímeros Poli(S-DIB) por vulcanização inversa (FRP)

As massas de enxofre foram pesadas em frascos de vidro de 20 mL, sendo posteriormente adicionado um agitador magnético a fim de homogeneizar o meio reacional durante a copolimerização. Seguidamente, o vial foi colocado em banho termostático com agitação magnética a 185 °C previamente preparado com parafina líquida. Quando o S₈ atingiu os 120 °C este iniciava a sua fusão (Figura 4.2 a)) e próximo dos 160 °C o enxofre transitava para uma coloração laranja claro indicando que o S₈ atingia o ROP (Figura 4.2 b)). Nesse instante, era adicionado o DIB, por intermédio de uma pipeta, sobre o enxofre (Figura 4.2 c)) [1, 2, 34].

Após um determinado período de tempo a mistura reacional passava para um vermelho homogéneo (Figura 4.2 d)) indicando o início da copolimerização do enxofre com o DIB. Nas polimerizações com menor percentagem de DIB (5%, 10% e 35%) observou-se a paragem do agitador magnético com a vitrificação dos copolímeros (Figura 4.2 e)). Nas restantes polimerizações, (50% e 75%) foi forçada a paragem da agitação e o polímero foi retirado do banho termostático tendo em conta a sua cor já que não ocorria vitrificação. No fim das sínteses procedia-se à remoção do material do vial para sua análise (Figura 4.2 f)) [1, 2, 34].

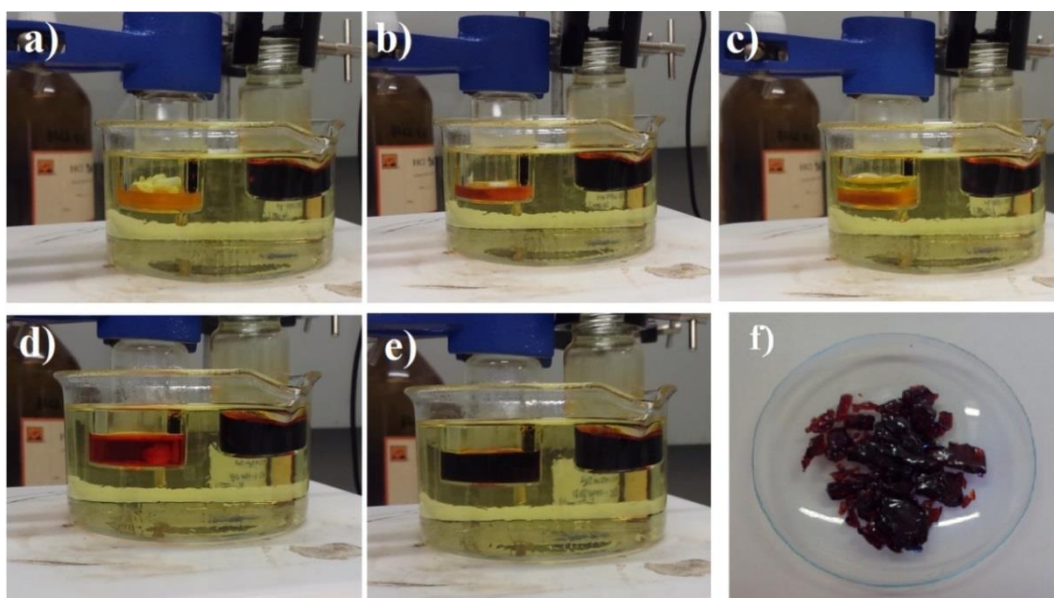


Figura 4.2: Diferentes etapas de produção dos copolímeros com elevado teor de enxofre por vulcanização inversa com DIB - a) enxofre fundido a 120 °C; b) quebra dos anéis ortorrômnicos de S₈ e formação de cadeias lineares com radicais a 160 °C; c) adição DIB e) copolimerização do S₈ com o DIB a 185 °C; e) copolimerização terminada; f) produto final pronto a utilizar.

Nesta fase dos trabalhos, foram realizadas cinco copolimerizações com intuito de produzir copolímeros com diferentes quantidades de reagentes iniciais, sendo os valores teóricos considerados os seguintes:

- Poli(S-DIB) com 5% de DIB (em massa) em relação à massa total da mistura de reação: utilizou-se 4,75 g de S (18,53 mmol) e 0,25 g de DIB (0,27 ml; 1,58 mmol);
- Poli(S-DIB) com 10% de DIB (em massa) em relação à massa total da mistura de reação: utilizou-se 4,50 g de S (17,55 mmol) e 0,50 g de DIB (0,54 ml; 3,16 mmol);
- Poli(S-DIB) com 35% de DIB (em massa) em relação à massa total da mistura de reação: utilizou-se 3,25 g de S (12,68 mmol) e 1,75 g de DIB (1,89 ml; 11,06 mmol);
- Poli(S-DIB) com 50% de DIB (em massa) em relação à massa total da mistura de reação: utilizou-se 2,25 g de S (9,75 mmol) e 2,50 g de DIB (2,70 ml; 15,80 mmol);
- Poli(S-DIB) com 75% de DIB (em massa) em relação à massa total da mistura de reação: utilizou-se 1,25 g de S (4,88 mmol) e 3,75 g de DIB (4,05 ml; 23,70 mmol).

A determinação destes valores teóricos pode ser consultada no Anexo II. Na Tabela 4.2 são apresentadas as massas de reagentes utilizadas, temperatura e tempo de reação e comentários sobre as reações. Na Figura 4.3 pode-se observar os aspectos dos copolímeros sintetizados.

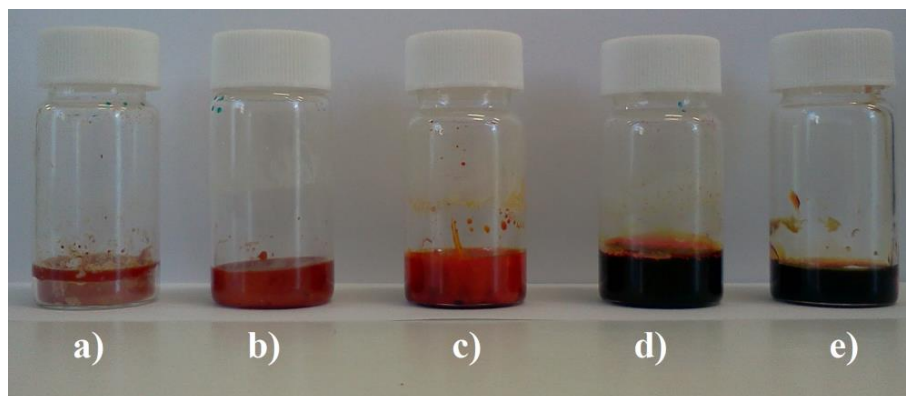


Figura 4.3: Copolímeros sintetizados com diferentes quantidades iniciais de reagentes - a) 5% DIB; b) 10% DIB; 35% DIB; 50% DIB; e) 75% DIB).

Tabela 4.2: Quantidades de reagentes utilizados nas reações de polimerização por vulcanização inversa e algumas notas relevantes.

| Exp. | Copolímero | S (g) | DIB (g) | DIB (mL) | % em massa DIB | Tempo de reação (minutos:segundos) | Temperatura de copolimerização (°C) | Comentário |
|------|----------------------|-------|---------|----------|----------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 1 | Poli(S-DIB) 5 % DIB | 4,75 | 0,25 | 0,27 | 5 | 3:42 | 185 | Verificou-se a paragem da agitação devido à vitrificação do copolímero. Obteve-se um copolímero vidrado opaco. |
| 2 | Poli(S-DIB) 10 % DIB | 4,52 | 0,50 | 0,54 | 10 | 4:00 | 185 | Verificou-se a paragem da agitação devido a vitrificação do copolímero. Obteve-se um copolímero vidrado opaco. |
| 3 | Poli(S-DIB) 35 % DIB | 3,25 | 1,75 | 1,89 | 35 | 7:16 | 185 | Verificou-se a paragem da agitação devido a vitrificação do copolímero. Obteve-se um copolímero vidrado translúcido de tonalidade vermelha. |
| 4 | Poli(S-DIB) 50 % DIB | 2,50 | 2,50 | 2,70 | 50 | 10:11 | 185 | Não se verificou a vitrificação do copolímero enquanto este se encontrava no banho termostático. Optou-se por remover o vial ao fim de 10 minutos. À temperatura ambiente o copolímero vitrificou originando um copolímero vidrado translúcido de tonalidade vermelha. |
| 5 | Poli(S-DIB) 75 % DIB | 1,25 | 3,75 | 4,05 | 75 | 21:00 | 185 | Nesta reação não se verificou paragem da agitação. Removeu-se o vial ao fim de 21 minutos. Este apresentou a coloração típica destes copolímeros mas apresentou-se sempre como um produto viscoso mesmo à temperatura ambiente. |
| 6 | Poli(S-DIB) 50 % DIB | 2,50 | 2,50 | 2,70 | 50 | 10:00 | 185 | Copolímeros para produzir uma lente. |

4.3. Síntese de copolímeros de Poli(S-DIB) por CRP via RAFT

Numa fase mais avançada deste trabalho, observou-se que seria importante estudar a evolução das propriedades eletroquímicas dos copolímeros à base de enxofre quando o tempo de copolimerização era prolongado. Para se obter esta extensão do tempo de copolimerização recorreu-se à polimerização radicalar controlada, por intermédio da polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação. Esta técnica permite obter copolímeros processáveis por mais tempo, uma vez que se faz o controlo da sua viscosidade [10].

Para produzir os copolímeros por esta técnica, foi utilizado como referência um copolímero Poli(S-DIB) com 10% de DIB, uma vez que se pretende um copolímero com um teor de enxofre elevado (90% de S₈), e utilizou-se o agente RAFT DDMAT para aumentar o tempo de copolimerização (Figura 4.4). O agente RAFT foi adicionado em conjunto com o enxofre até se formar uma mistura fundida e quando o enxofre atingiu o ponto de ROP procedeu-se à adição do DIB, sendo dado início à contagem do tempo de reação [2].



Figura 4.4: Mistura de S₈ e DDMAT como agente RAFT na fração mássica de $\frac{1}{50}$ partindo do pressuposto (padrão) de 1 mol de agente RAFT/radical tendo em conta a formação de cadeias lineares com formação de dirradicais

Foram realizadas três sínteses com diferentes frações de DDMAT ($\frac{1}{25}$, $\frac{1}{50}$ e $\frac{1}{100}$), partindo do pressuposto (padrão) de 1 mol de agente RAFT/radical e que estaríamos perante cadeias de enxofre linear com formação de dirradicais [2]. Foi considerado o intervalo de tempo de copolimerização de 6 horas, ao longo do qual se procedeu ao *sampling* para aquisição de amostras aos instantes: 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas e 6 horas. Os copolímeros foram sintetizados em viais de 20 mL, com agitação magnética, em banho termostático a 185 °C previamente preparado. Foram considerados os seguintes valores teóricos na preparação dos copolímeros:

- Poli(S-DIB) $1/_{25}$ RAFT (em massa): utilizou-se 2,25 g de S (8,78 mmol), 0,50 g de DIB (0,27 ml; 1,58 mmol) e 256,0 mg de DDMAT (0,702 mmol);
- Poli(S-DIB) $1/_{50}$ RAFT (em massa): utilizou-se 2,25 g de S (8,78 mmol), 0,50 g de DIB (0,27 ml; 1,58 mmol) e 128,0 mg de DDMAT (0,351 mmol);
- Poli(S-DIB) $1/_{100}$ RAFT (em massa): utilizou-se 2,25 g de S (8,78 mmol), 0,50 g de DIB (0,27 ml; 1,58 mmol) e 64,0 mg de DDMAT (0,176 mmol).

A determinação destes valores teóricos pode ser consultada no Anexo II. Na Tabela 4.3 são apresentadas as massas de reagentes utilizadas, temperatura e tempo de reação e comentários sobre as reações.

Durante as três sínteses observou-se que o tempo de reação (seis horas) era de facto alargado com a adição do agente RAFT. Mantinha-se assim a agitação durante todo o período reacional, já que não ocorria a vitrificação do material, como acontecia com Poli(S-DIB) 10 % DIB sem DDMAT que ao fim dos 4 minutos de reação estava completamente polimerizado e vitrificado.

Observou-se, de igual forma, que durante as copolimerizações, o material apresentava uma transição na coloração entre o laranja claro (aos 15 minutos) até atingir uma tonalidade de castanha ao fim das 6 horas de reação. Esta transição de cores pode ser observada nas Figura 4.5, Figura 4.6 e Figura 4.7 onde são apresentadas as amostras obtidas ao longo das 6 horas de reação para os três copolímeros sintetizados.

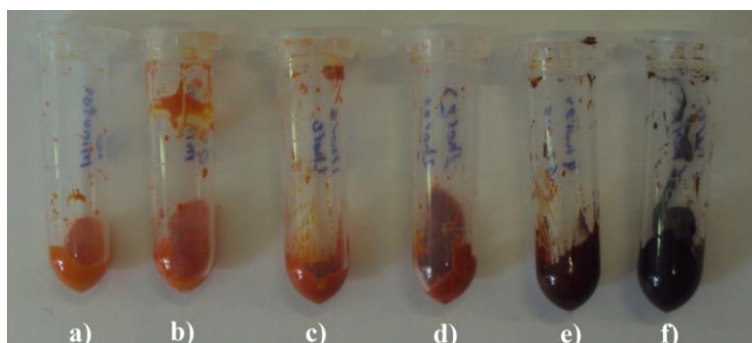


Figura 4.5: *Sampling* realizado ao Poli(S-DIB) $1/_{25}$ RAFT demonstrando a transição de coloração o longo do período reacional - a) 15 minutos; b) 30 minutos; c) 1 hora; d) 2 horas; e) 4 horas; f) 6 horas.

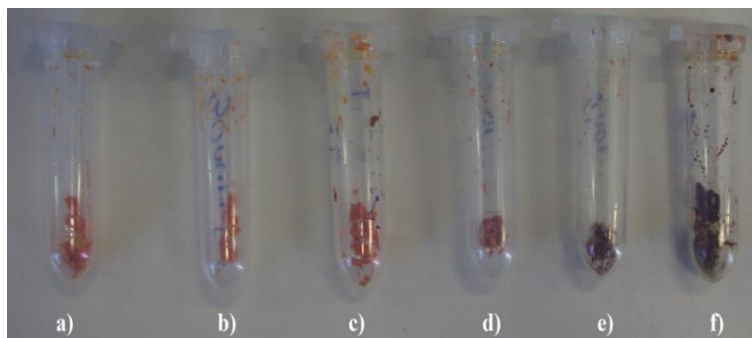


Figura 4.6: *Sampling* realizado ao Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT demonstrando a transição de coloração ao longo do período reacional - a) 15 minutos; b) 30 minutos; c) 1 hora; d) 2 horas; e) 4 horas; f) 6 horas.

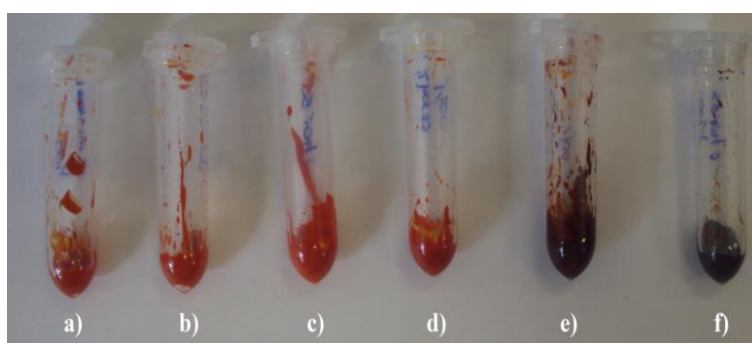


Figura 4.7: *Sampling* realizado ao Poli(S-DIB) $1/100$ RAFT demonstrando a transição de coloração ao longo do período reacional - a) 15 minutos; b) 30 minutos; c) 1 hora; d) 2 horas; e) 4 horas; f) 6 horas.

4.4. Polimerização do monómero divinílico 1,3-diisopropenilbenzeno

Foram realizadas duas experiências de síntese de polimerização do monómero divinílico 1,3-diisopropenilbenzeno com intuito de se estudar, numa fase inicial, o seu espectro IV por FTIR. Estes experimentos teriam por base a polimerização térmica com a utilização de iniciadores multifuncionais de forma a controlar a quantidade de radicais formados. Segue-se o procedimento, as massas de reagentes utilizados e os resultados:

- **Síntese 1:**

Preparou-se uma mistura de 10 mL de DIB e 10 mL tolueno, na presença de 0,1855 g de AIBN (2,2'-azobis (2-metil-propionitrilo)) num vial de 20 mL. A reação ocorreu em banho termostático, com parafina líquida, previamente preparado a 185 °C com agitação magnética. O aspeto final da mistura reacional é observável na Figura 4.8. Era espectável a formação de um polímero gelatinoso. Contudo, não se verificou tal polimerização.



Figura 4.8: Mistura reacional de 1,3-diiisopropenilbenzeno, tolueno e AIBN após reação, onde não se verifica a formação de gel.

- **Síntese 2:**

Na segunda experiência, foi colocado dentro de um vial de 20 mL o volume de 5 mL de DIB, na presença de 1,0571 g de iniciador BPO (peróxido de benzoílo). A reação ocorreu em banho termostático, com parafina líquida, previamente preparado a 60 °C. Na Figura 4.9 pode-se observar o aspeto final da mistura reacional. Era espectável a formação de um gel mas tal não se verificou como no caso anterior. A mistura adquiriu uma coloração turva devido à mistura do BPO no DIB.

Passados três meses após esta tentativa de síntese, verificou-se que a mistura tinha finalmente adquirido o estado desejado, isto é, a formação de um gel como se pode observar pela Figura 4.10. Devido ao facto do vial ter estado armazenado na horizontal observa-se que o gel formado não apresenta fluidez mantendo a forma em que este foi polimerizado.



Figura 4.9: Mistura reacional de 1,3-diiisopropenilbenzeno e BPO onde não se verifica a formação de gel.

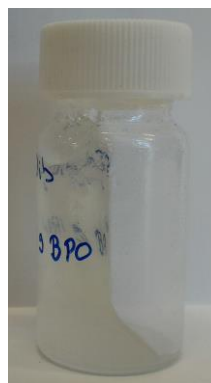


Figura 4.10: Mistura reacional de 1,3-diiisopropenilbenzeno e BPO passados três meses desde a tentativa de síntese onde se verifica a formação de um gel.

Síntese de Polímeros por Vulcanização Inversa do Enxofre e por CRP (RAFT)

Tabela 4.3: Quantidades de reagentes utilizados nas reações de copolimerização RAFT e algumas notas relevantes.

| Exp. | Copolímero | S (g) | DIB (g) | DIB (mL) | % em massa DIB | Massa de DDMAT (mg) | Temperatura de copolimerização (°C) | Comentário |
|------|-----------------------------|-------|---------|----------|-------------------|------------------------|--|--|
| 1 | Poli(S-DIB) $1/_{25}$ RAFT | 2,26 | 0,25 | 0,27 | 10 | 255,9 | 185 | Foi realizado <i>sampling</i> : 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas. A agitação manteve-se durante as 6 horas de reação. Verificou-se a alteração na cor entre o laranja claro (aos 15 minutos) até ao castanho (6 horas). |
| 2 | Poli(S-DIB) $1/_{50}$ RAFT | 2,26 | 0,25 | 0,27 | 10 | 127,8 | 185 | Foi realizado <i>sampling</i> : 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas. A agitação manteve-se durante as 6 horas de reação. Verificou-se a alteração na cor entre o laranja claro (aos 15 minutos) até ao castanho (6 horas). |
| 3 | Poli(S-DIB) $1/_{100}$ RAFT | 2,26 | 0,25 | 0,27 | 10 | 63,9 | 185 | Foi realizado <i>sampling</i> : 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas. A agitação manteve-se durante as 6 horas de reação. Verificou-se a alteração na cor entre o laranja claro (aos 15 minutos) até ao castanho (6 horas). |

4.5. Conclusões

As reações levadas a cabo com diferentes quantidades de reagentes iniciais permitiram observar que estas alterações afetam claramente as características finais dos copolímeros. Por um lado, observou-se que quanto maior for a integração do monómero DIB no Poli(S-DIB), maior será o tempo de reação exigido até se observar a copolimerização. Por outro lado, foi possível observar que para copolímeros com maior teor de DIB, como no caso dos Poli(S-DIB) 35 %, Poli(S-DIB) 50 % e Poli(S-DIB) 75 %, estes apresentam menor tendência para vitrificarem dentro do banho termostático. Só depois de colocados à temperatura ambiente é que ocorre a vitrificação, à exceção do Poli(S-DIB) 75 % onde não observou vitrificação. Isto deve-se aos maiores volumes de DIB utilizados, que tornam os copolímeros mais sensíveis à temperatura tornando-os maleáveis e moldáveis. Esta tendência pode ser uma vantagem para a construção de cátodos para baterias.

Nas sínteses realizadas com o agente RAFT DDMAT, foi possível estender o tempo de reação nos três experimentos, até 6 horas, com agitação constante e permanente. Durante o *sampling* realizado, foi observável a alteração de cor dos copolímeros desde o laranja claro para amostras a 15 minutos, até ao castanho às 6 horas de reação. Todavia, estes copolímeros, devido à adição de agente RAFT, apresentavam um aspeto de material plástico sólido, ao contrário dos copolímeros sintetizados sem RAFT que vitrificavam ao fim da copolimerização.

Na síntese dos polímeros à base de 1,3-diisopropenilbenzeno, apenas foi possível a sua obtenção com o iniciador BPO e somente passado algum tempo após a tentativa de polimerização, sendo obtido um gel. Devido ao momento tardio em que a polimerização ocorreu, não foi possível avaliar as propriedades deste material.

Capítulo 5

Avaliação das Propriedades Eletroquímicas dos Copolímeros à Base de Enxofre

Neste capítulo serão apresentados todas as experiências e resultados obtidos por intermédio da técnica de voltametria cíclica. Esta técnica permitiu realizar testes clássicos de análise eletroquímica ao par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em meio aquoso, de forma a compreender os fenômenos mais relevantes associados à utilização desta técnica.

Serão também aqui apresentados os resultados obtidos da determinação das propriedades eletroquímicas dos copolímeros de enxofre testados em eletrólito aquoso de ácido perclórico. Serão ainda expostos os resultados dos testes CV utilizando o solvente orgânico N,N-dimetilformamida (DMF), onde numa fase inicial foram utilizados sais como tiosulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$), brometo de lítio (LiBr) e fluoreto de amônio (NH_4F) de forma a gerar eletrólitos, onde fosse possível estudar as propriedades eletroquímicas do S_8 . No final, serão apresentados os resultados obtidos recorrendo ao eletrólito composto por DMF e tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBAB), onde foi possível avaliar as propriedades eletroquímicas e apontar os principais mecanismos eletroquímicos associados à redução do S_8 e dos copolímeros sintetizados.

5.1. Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica é talvez a técnica de eletroanálise mais versátil para o estudo de espécies eletroquímicas. Combinando a sua versatilidade com a facilidade de medida, a utilização da CV intensificou-se, sendo técnica recorrente em áreas como eletroquímica, química inorgânica e orgânica, bioquímica, em estudos fundamentais sobre redução-oxidação em diferentes meios, processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies de elétrodos quimicamente modificados [35, 36, 37].

Voltametria cíclica é uma técnica que mede a corrente que se desenvolve numa célula eletroquímica sob condições em que a tensão é superior à prevista pela equação

de Nernst (Equação (14)). Nesta equação: E^0 representa o potencial padrão; R a constante dos gases perfeitos ($8,314472 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); T a temperatura absoluta; n é o número de moles de elétrons transferidos na reação e F a constante de Faraday ($96485,3399(24) \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). Por último, Q representa o quociente da reação. Com o decorrer da reação, os reagentes são consumidos, levando à diminuição da concentração destes. Por outro lado, os produtos veem a sua concentração aumentar já que se observa a sua formação [2, 35, 36, 37].

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \log Q \quad (14)$$

A base de funcionamento desta técnica inicia-se com a medição do potencial do eletrodo de trabalho (WE - *working electrode*) em comparação com o eletrodo de referência (RE - *reference electrode*) que mantém um potencial constante, e o potencial aplicado que produz um sinal de excitação com o formato de onda triangular, como o sinal apresentado pela Figura 5.1 a) [35, 36, 38].

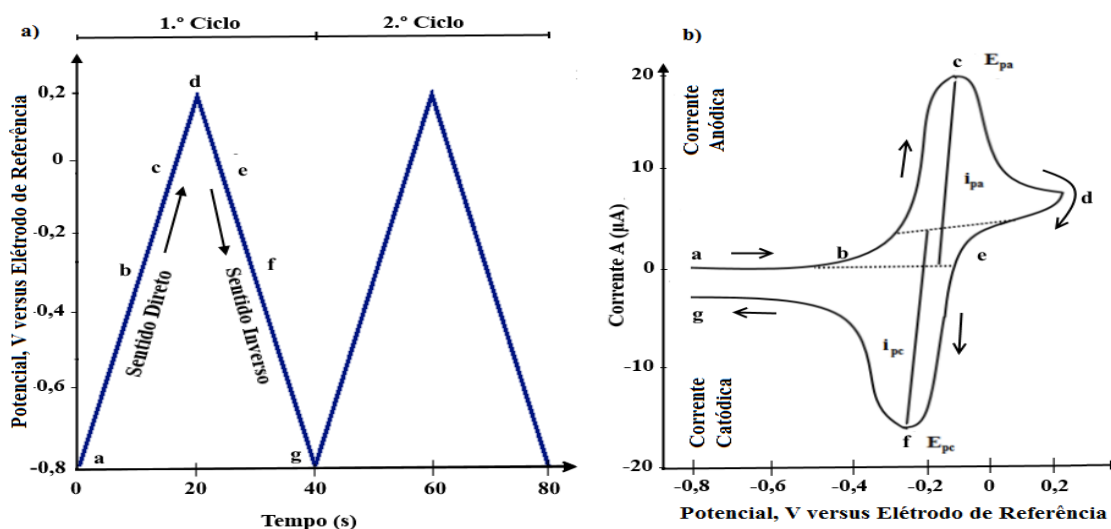
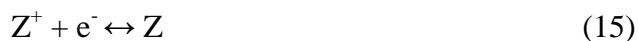


Figura 5.1: Sinais de voltametria cíclica - a) sinal de excitação usado varrendo o potencial de -0,8 a 0,2 V com um declive de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ composto por dois ciclos; b) esquema de um voltamograma cíclico de um processo reversível de redução-oxidação por via de um eletrão.

No varrimento direto, o potencial varre no sentido positivo, iniciando-se num potencial mais baixo (a) e termina num potencial mais elevado (d). Esse potencial extremo atingido (d) é denominado de ponto de inversão (*Switching point*) e é o ponto onde a tensão é suficiente para causar a oxidação ou redução de um analito dependendo do sentido de varrimento [35, 36, 38].

No varrimento no sentido inverso de (d) para (g) observa-se que o potencial varre no sentido negativo. Com base na figura verifica-se que de (a) para (d) ocorre oxidação e de (d) para (g) ocorre redução. O ciclo pode ser repetido várias vezes e a velocidade de varrimento (*scan rate*) variada. O declive do sinal de excitação dá a informação da velocidade de varrimento utilizado. Tipicamente utiliza-se velocidades na ordem dos 0,06 a 100 mV·s⁻¹ [35, 36, 38, 39].

O voltamograma cíclico é obtido medindo a corrente gerada no elétrodo de trabalho durante os varrimentos de potencial. Na Figura 5.1 b) observa-se um voltamograma cíclico resultante de um processo de redução-oxidação por via de um eletrão como se verifica na Equação (15), reação eletroquímica de um processo reversível [35, 36, 38].



O processo eletroquímico inicia-se no valor inicial de potencial (a) até ao ponto de inversão do potencial (d). Durante este varrimento de potencial positivo ocorre a oxidação. A corrente gerada é denominada de corrente anódica (*i_{pa}*) e tem como correspondente o pico (c) a que se chama pico de corrente anódica (*i_{pa}*). Só é atingido este pico quando todo o substrato na superfície do elétrodo é oxidado. Depois do ponto de inversão ser alcançado (d), o varrimento de potencial dá-se no sentido negativo de (d) para (g), o que produz a corrente catódica (*i_{pc}*) e a redução ocorre. O pico (f) é designado de potencial do pico catódico (*E_{pc}*) e é atingido quando todo o substrato à superfície do elétrodo é reduzido [35, 36, 37, 38].

Durante os processos de redução e oxidação ocorrem fenómenos de transferência de massa na superfície do elétrodo de trabalho. Em eletrólitos não agitados, o transporte de massa do analito até à superfície do elétrodo ocorre apenas por difusão. Nestas situações a lei de Fick para a transferência de massa por difusão relaciona a distância (x) do elétrodo, tempo (t) e a concentração de reagente (CA) com coeficiente de difusão (DA), como é demonstrado na Equação (16) [35, 36, 38].

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (16)$$

Utilizando a situação de redução como referência verifica-se que durante a redução a corrente aumenta até atingir o seu máximo quando todo Z^+ à superfície do

eléctrodo é reduzido a Z. Nesse instante Z^+ à espera de ser reduzido pode deslocar-se até à superfície do eléctrodo apenas por difusão, e como a concentração Z aumenta, a distância que Z^+ tem de percorrer para reduzir-se também aumenta. Durante este processo a corrente que atingiu o seu pico, começa a diminuir à medida que menores quantidades de Z^+ chegam ao eléctrodo [35, 36, 38].

5.2. Sistema de voltametria cíclica

Como referido anteriormente, os sistemas para análise de voltametria cíclica caracterizam-se por ser sistemas de manuseamento simples. Basicamente, estes sistemas resumem-se a uma célula eletroquímica, um potenciostato, um conversor corrente-tensão e um sistema da aquisição de dados (SAD) [35, 36].

A célula eletroquímica é composta por um eléctrodo de trabalho (WE), contra eléctrodo (CE - *counter electrode*), um eléctrodo de referência (RE) e por uma solução eletrolítica, o eletrólito. Existem células eletroquímicas com outras configurações de eléctrodos mas esta é a mais recorrente em testes de CV. O potencial do WE é variado linearmente com o tempo, enquanto o RE mantém o potencial constante. O contra eléctrodo conduz electricidade entre a fonte de sinal e o eléctrodo de trabalho. O propósito do eletrólito consiste em prover iões aos eléctrodos durante a oxidação e redução [35, 36].

O potenciostato consiste num equipamento electrónico que usa uma fonte de corrente continua para produzir o potencial que pode ser mantido e determinado com precisão, enquanto pequenas correntes podem ser formadas. O conversor corrente-tensão mede as correntes e o SAD regista os dados para gerar o voltamograma [35, 36].

Os testes levados a cabo neste trabalho tiveram em conta várias configurações de eléctrodos mas em todos eles foi mantida a configuração base de três eléctrodos. O *XPOT* da *ZAHNER* foi o potenciostato utilizado nestes testes e já incorpora o conversor corrente-tensão e o sistema de aquisição de dados. Este sistema permite o acoplamento via USB a um computador desde que esteja equipado com o *software Power-Potentiostats Inspector V 8.1* da *ZAHNER*.

Os parâmetros de segurança utilizados neste equipamento consistiram em máximos de corrente de 2 A e -5 A. No que diz respeito à tensão foi aplicado um limite aos máximos de 5 V e -5 V.

Na Figura 5.2 é apresentado um esquema simples de montagem dos componentes básicos de um sistema para análise de voltametria cíclica, composto pela célula eletroquímica (elétrodos, eletrólito e sistema de purga), elétrodos, potenciostato e computador com o *software* de interface. Na Figura 5.3 é apresentado o sistema utilizado em laboratório.

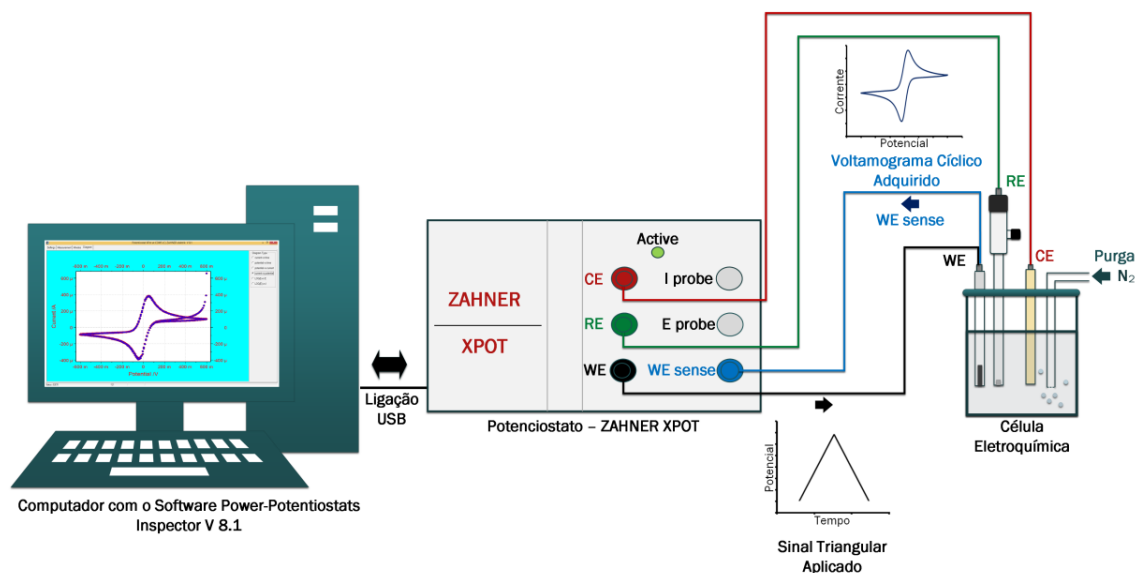


Figura 5.2: Esquema básico de montagem e funcionamento de um sistema de análise eletroquímica por voltametria cíclica composto por célula eletroquímica (elétrodos, eletrólito e sistema de purga), potenciostato e computador com *software* de interface.

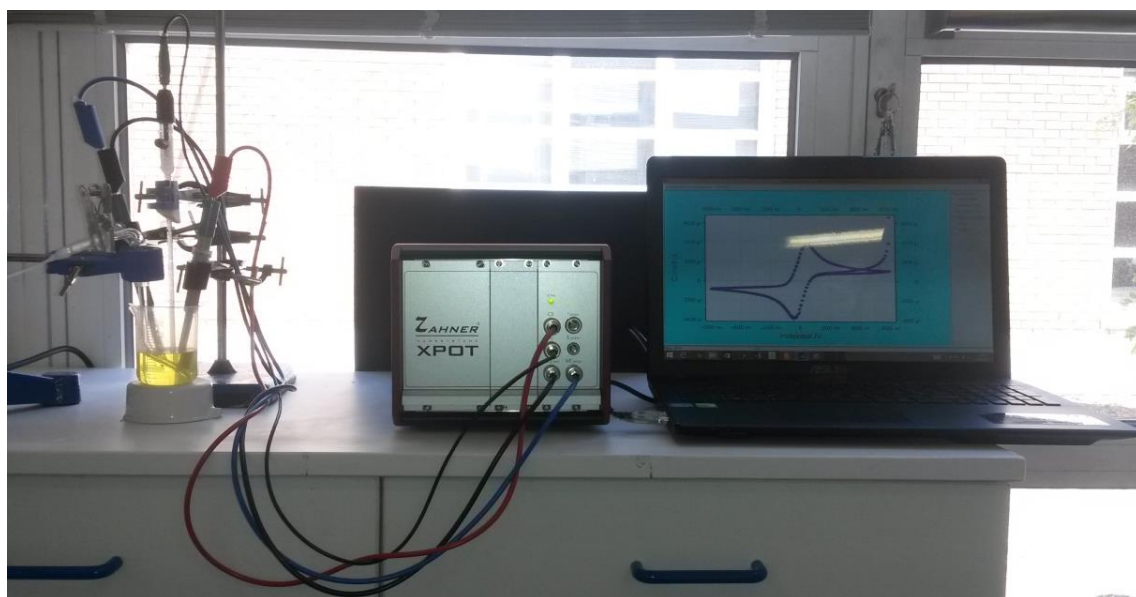


Figura 5.3: Sistema de análise eletroquímica de voltametria cíclica composto por célula eletroquímica (elétrodos, eletrólito e sistema de purga), potenciostato XPOT da ZAHNER e *software* de interface Power-Potentiostats Inspector V 8.1 da ZAHNER.

5.3. Voltametria cíclica clássica - sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Com o intuito de criar um sistema operacional e fiável para a realização dos testes de voltametria cíclica foi necessário recorrer a um sistema redox clássico, isto é, um sistema onde uma espécie química é reduzida e a outra oxidada. Este sistema clássico permitiu, por um lado, a familiarização com a técnica em si, com conceitos teóricos e a instrumentação. Por outro lado, permitiu também perceber as variações mais comuns que ocorrem nos voltamogramas devido ao efeito da concentração das espécies eletroquímicas presentes no eletrólito, a configuração dos elétrodos e as suas especificações técnicas, a importância da taxa de varrimento de potencial e por último o efeito da agitação durante o varrimento.

O sistema redox clássico selecionado para estes testes foi o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (ião ferroso/ião férrico). A seleção deste par redox deveu-se ao facto de este ser um sistema já amplamente estudado e documentado, como é caso da obra “*Experimental Electrochemistry*” da autoria de Rudolf Holze que explora este par redox. Esta obra serviu de base para a elaboração dos presentes testes [40].

Para a criação do eletrólito foi necessário recorrer a compostos iónicos, isto é, compostos que, quando adicionados em soluções, sofrem dissociação iónica, mas que tivessem na sua constituição os iões pretendidos. Assim, a fonte dadora da espécie química Fe^{2+} foi o cloreto de ferro (II) tetra-hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e a fonte dadora da espécie química Fe^{3+} foi o cloreto de ferro (III) (FeCl_3) [40].

O eletrólito utilizado consistiu numa solução aquosa (S1), bem agitada, de 0,1 M de FeCl_3 e 0,1 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Devido à presença do anião cloreto (Cl^-) optou-se por utilizar ácido clorídrico (HCl) a 0,5 M, de forma a minimizar a quantidade das espécies químicas presentes no eletrólito. Da mesma forma, o eletrólito foi preparado com água DI a fim de evitar possíveis iões contaminantes [40]. A determinação das massas e volumes utilizados na preparação desta solução pode ser consultado no Anexo III. Este eletrólito foi o único que esteve com sistema de purga com gás inerte azoto (N_2) durante 5 minutos. A inexistência de purga nos restantes testes não se mostrou muito significativa.

A configuração dos elétrodos utilizados neste teste consistiu em dois elétrodos de grafite como RE e CE. No que diz respeito ao WE, foi utilizado um eléctrodo de

platina com uma área de 4 cm² da *Sensorteknick*. A montagem da célula eletroquímica é apresentada na Figura 5.4 onde se verifica que, devido às espécies eletroquímicas utilizadas, a solução apresentou uma coloração amarela.



Figura 5.4: Montagem da célula eletroquímica com elétrodos de platina da *Sensorteknick* de 4 cm² (WE), elétrodos de grafite como RE e CE em eletrólito aquoso de 0,5 M de (HCl), 0,1 M de FeCl₃ e 0,1 M de FeCl₂ · 4H₂O (S1).

O varrimento de potencial aplicado foi de 50 mV·s⁻¹, durante um ciclo entre -0,6 V e os 0,6 V, iniciando na parte catódica e finalizando na parte anódica [40]. Nestas condições foi obtido o voltamograma apresentado na Figura 5.5.

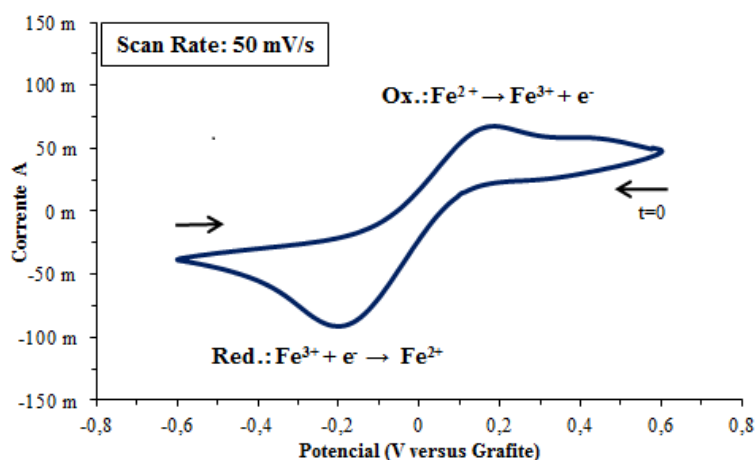


Figura 5.5: Voltamograma cíclico do sistema redox Fe²⁺/Fe³⁺ com varrimento único a 50 mV·s⁻¹ utilizando elétrodo de platina *Sensorteknick* de 4 cm² (WE) em eletrólito de solução aquosa de 0,1 M de FeCl₂ · 4H₂O, 0,1 M de FeCl₃ e 0,5 M de HCl (S1) a 25 °C.

No voltamograma cíclico verificou-se que a reação de oxidação obteve o seu pico aos 0,18 V, que ocorreu segundo o processo químico apresentado na Equação (17). Já a reação de redução apresentou o seu pico aos -0,20 V e ocorreu segundo a Equação (18).





Seria espectável que existisse um equilíbrio entre os dois picos, isto é, que ocorressem em potenciais simétricos com a mesma intensidade de corrente uma vez que este sistema diz-se reversível. Os desvios observados devem-se à dinâmica de transferência de massa. Contudo o voltamograma obtido assemelhou-se bastante ao voltamograma cíclico apresentado na obra “*Experimental Electrochemistry*” na Página 89 [40].

5.3.1. Influência da concentração das espécies eletroquímicas no eletrólito

Depois de obtidos os resultados anteriormente apresentados, decidiu-se preparar uma segunda solução menos concentrada no par redox. Assim, esta nova solução (S2) foi preparada com 0,05 M de FeCl_3 e 0,05 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com 0,5 M de HCl e submetido às mesmas condições de análise que a solução S1. Neste caso obteve-se o voltamograma cíclico apresentado na Figura 5.6 e verificou-se que a intensidade de corrente era de facto menor nesta segunda análise e estava associada a um desvio dos potenciais redox registando-se um potencial de 0,12 V para o pico de oxidação e -0,10 V para o pico de redução.

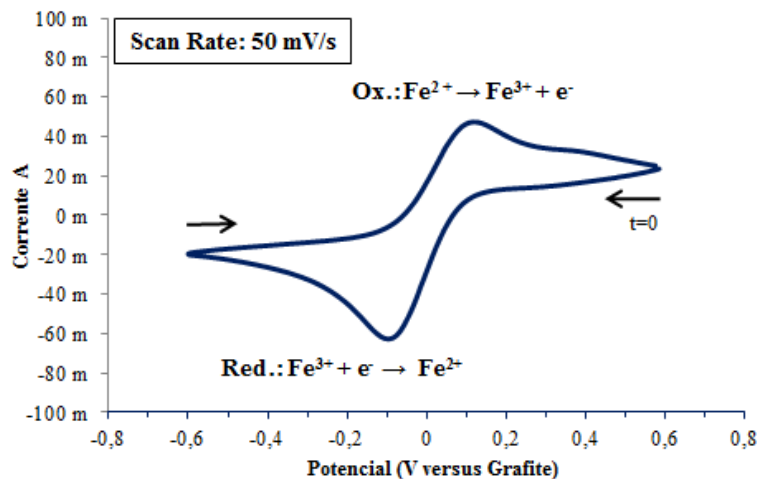


Figura 5.6: Voltamograma cíclico do sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com varrimento único a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de platina (*Sensortechnik*) de 4 cm^2 (WE) em eletrólito de solução aquosa de 0,05 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,05 M de FeCl_3 e 0,5 M de HCl (S2) a 25°C .

Utilizando estas soluções e a mesma configuração de elétrodos fez-se uma análise relativa à influência da velocidade varrimento de potencial. Neste sentido, procedeu-se à agitação das duas soluções entre medições com diferentes *scan rates*, de forma a homogeneizar as espécies eletroquímicas presentes nos eletrólitos. Para esta análise selecionou-se as seguintes velocidades de varrimento: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;

$25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os voltamogramas cíclicos obtidos são apresentados na Figura 5.7.

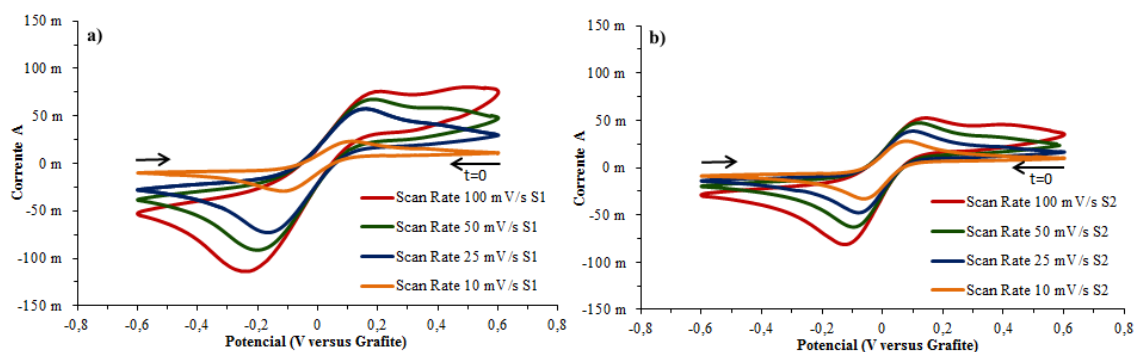


Figura 5.7: Voltamogramas cíclicos do sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com ciclo único a diferentes velocidades de varrimento ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) utilizando eléctrodo de platina (*Sensortechnik*) de 4 cm^2 (WE) em eletrólito de solução aquosa de $0,5 \text{ M}$ de HCl a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com espécies eletroquímicas a diferentes concentrações - a) $0,1 \text{ M}$ de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0,1 \text{ M}$ de FeCl_3 (S1); b) $0,05 \text{ M}$ de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0,05 \text{ M}$ de FeCl_3 (S2).

Nesta análise verifica-se que aumentando a taxa de varrimento induz-se um aumento na intensidade de corrente dos picos de redução-oxidação. Simultaneamente, a variação da velocidade de varrimento gera um deslocamento dos potenciais, como se pode verificar na Figura 5.7. a) (solução S1) que a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ os potenciais redox foram de $-0,11 \text{ V}/0,11 \text{ V}$ transitando a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para os $-0,23 \text{ V}/0,50 \text{ V}$.

No que diz respeito à Figura 5.7. b) (solução S2) verificou-se o mesmo fenómeno, a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ os potenciais medidos foram $-0,06 \text{ V}/0,08 \text{ V}$ e $-0,13 \text{ V}/0,13 \text{ V}$ para $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Este tipo de análise vai de encontro ao que o Rudol Holze demonstra na Página 91 [40].

5.3.2. Impacto da configuração dos eléctrodos nas medições

De forma a otimizar o sistema foram empregues novos eléctrodos a fim de analisar a solução S2. A configuração utilizada nesta análise consistiu em dois eléctrodos de carbono vítreo da *Metrohm* como RE e CE. Na posição WE foi utilizado o eléctrodo de platina também da *Metrohm*. As grandes características que os faz diferir dos eléctrodos até aqui utilizados é de facto a área de trabalho ser menor (4 mm^2), e em vez de carbono grafítico utiliza-se carbono vítreo, material vulgarmente utilizado em eléctrodos de análise eletroquímica.

A primeira experiência consistiu em analisar a solução S2 com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tendo sido obtido o voltamograma cíclico apresentado na Figura 5.8.

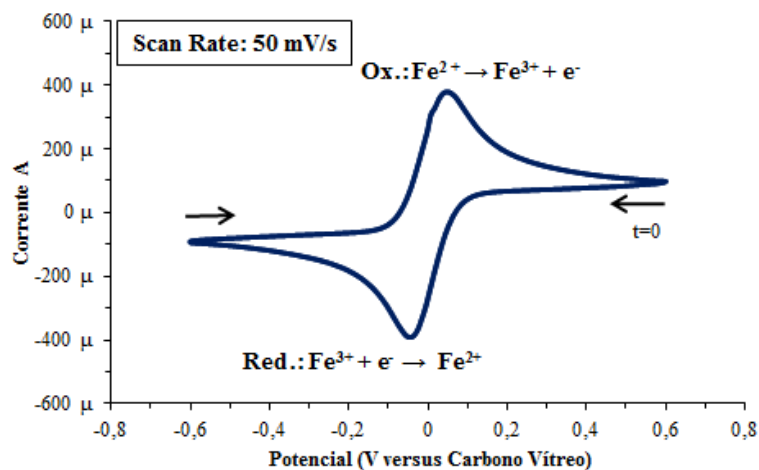


Figura 5.8: Voltamograma cíclico do sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com varrimento único a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de platina (*Metrohm*) (WE) em eletrólito aquoso de solução $0,05 \text{ M}$ de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0,05 \text{ M}$ de FeCl_3 e $0,5 \text{ M}$ de HCl (S2) a 25°C .

É possível observar que, com esta configuração de elétrodos, o voltamograma obtido apresenta um perfil simétrico e com picos de redução-oxidação bem definidos, indo de encontro ao que é demonstrado na literatura. Neste caso verificou-se que os potenciais redox eram obtidos a $0,05 \text{ V}$ e $-0,05 \text{ V}$. Outra observação que pode ser feita com base neste voltamograma diz respeito às intensidades de corrente. Tal reflete o impacto da área de trabalho que impõe medições de intensidade de correntes na ordem das centenas de microamperes.

Seguidamente fez-se uma nova análise, com diferentes velocidades de varrimento, utilizando a nova configuração de elétrodos. O resultado obtido é apresentado na Figura 5.9. Neste teste verifica-se, mais uma vez, que maiores velocidades de varrimento induzem maiores intensidades de corrente. Contudo, o deslocamento de potenciais redox não se verificou tão acentuado como observado anteriormente. Este comportamento observado nos voltamograma para os diferentes ciclos, deve-se à relação existente entre a difusão das espécies eletroquímicas existentes/formadas no eletrólito com a velocidade de varrimento. Neste caso observou-se a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ os potenciais $-0,05 \text{ V}/0,05 \text{ V}$. e a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ os potenciais $-0,04 \text{ V}/0,05 \text{ V}$.

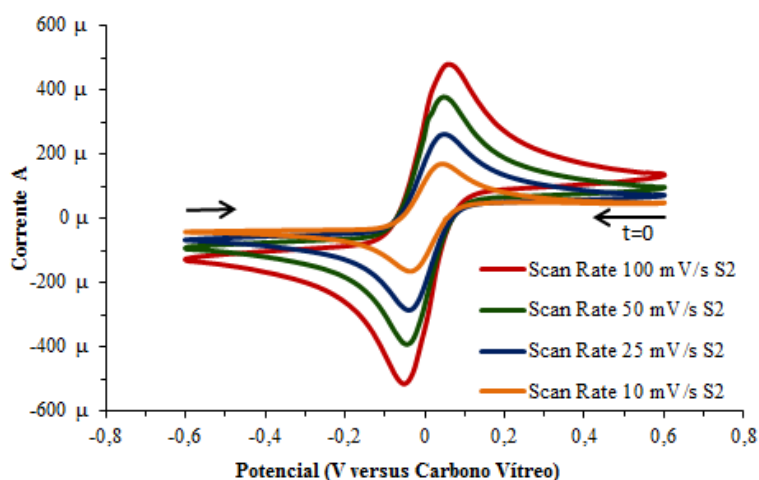


Figura 5.9: Voltamograma cíclico do sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com varrimento único a diferentes velocidades de varrimento ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) utilizando eletrodo de platina (*Metrohm*) como (WE) em eletrólito aquoso de solução 0,05 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,05 M de FeCl_3 e 0,5 M de HCl (S2) a 25°C .

5.3.3. Voltametria hidrodinâmica

A voltametria hidrodinâmica pode ser realizada de várias formas. Num dos métodos a solução é agitada vigorosamente enquanto o eletrodo de trabalho se encontra fixo sendo o eletrólito agitado com auxílio a um agitador magnético. Outro método consiste em rodar o eletrodo de trabalho a alta velocidade, mas constante, na solução a fim de promover a agitação. É comum a utilização de outra técnica que consiste em fazer passar o analito por um tubo onde se encontra o WE. Esta última técnica é amplamente utilizada para a detecção de analitos oxidáveis ou redutíveis à medida que saem de uma coluna de cromatografia líquida [35, 36].

Nestes testes utilizam-se processos de convecção forçada para o transporte de massa. Já nos restantes testes verifica-se fenómenos de difusão, como foi o caso das experiências levadas a cabo até aqui, porém para algumas análises a difusão pode ser um problema. Uma vantagem da utilização da convecção forçada reside no facto de se observar uma corrente em estado estacionário, isto é, a corrente é independente do tempo [39].

Para análise deste sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sob o efeito da agitação foi utilizado o primeiro método. É referenciado que numa solução com agitação, dependendo da velocidade da agitação e do eletrodo com área de trabalho plana, verifica-se à superfície deste a existência da camada de difusão de Nernst, isto é, uma camada de eletrólito estagnado com uma velocidade praticamente nula. Para além dessa camada, situa-se

uma região de fluxo laminar seguida de uma região de fluxo turbulento onde se encontra o eletrólito. Devido a esta estratificação, apenas nas regiões laminar e turbulenta são mantidas as concentrações das espécies eletroquímicas iniciais devido à convecção. Já na camada de difusão de Nernst, a concentração dos reagentes e dos produtos varia em função da distância à superfície do elétrodo, existindo, assim, um gradiente de concentração. Isto significa que, ao longo das regiões de fluxo laminar e do fluxo turbulento, a concentração dos reagentes é mantida devido à convecção aos níveis iniciais e a concentrações de produtos a níveis muito pequenas [35].

Nos testes de voltametria cíclica expondo o eletrólito a forte agitação, conduziu-se duas análises à mesma solução 0,05 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,05 M de FeCl_3 e 0,5 M de HCl (S2). Utilizou-se uma janela eletroquímica entre 0,6 V e os -0,6 V, percorrida com uma velocidade de varrimento de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Na Figura 5.10 a) é apresentado o resultado obtido para a configuração de dois elétrodos de grafite (RE e CE) e elétrodo de platina com uma área de 4 cm^2 da *Sensorteknick* como WE. Na Figura 5.10 b) é exposto o resultado obtido para a configuração de dois elétrodos de carbono vítreo (RE e CE) e elétrodo de platina de 4 mm^2 da *Metrohm* na posição de WE.

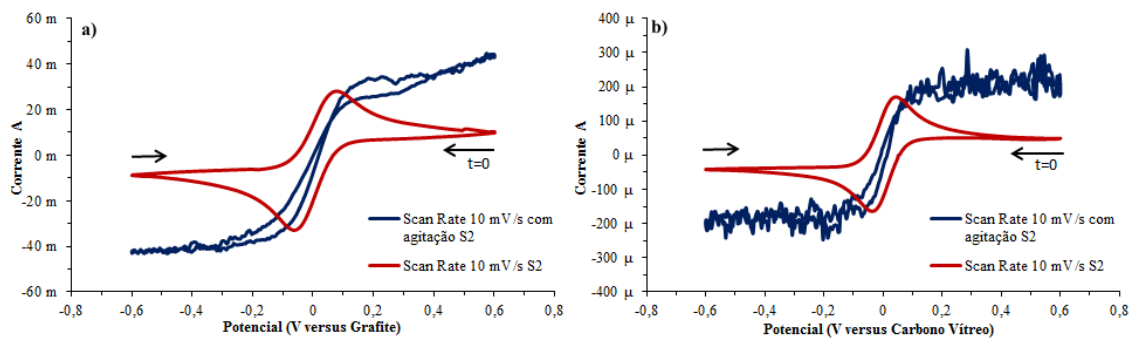


Figura 5.10: Comparação entre voltamogramas cíclicos com e sem agitação em eletrólitos aquosos de 0,05 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,05 M de FeCl_3 e 0,5 M de HCl (S2) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ - a) em vermelho o voltamograma cíclico do sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com varrimento único a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de grafite (WE) e a azul com agitação; b) vermelho o voltamograma cíclico do sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com varrimento único a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de platina (*Metrohm*) como (WE) sem agitação e a azul com agitação.

Nas curvas de corrente com agitação verifica-se que existe a formação das espécies oxidadas e reduzidas. Contudo, ao contrário do que acontece em sistemas não agitados em que a corrente atinge um pico, isto não se verifica aqui uma vez que as correntes depois de atingirem o seu máximo estabilizam, isto é, a corrente formada encontra-se estacionária.

A perturbação verificada em ambos os gráficos é comum quando o eletrólito possui uma velocidade elevada. A diferença nas perturbações de corrente com agitação em a) ser menor que b) deve-se ao facto do eléctrodo de trabalho utilizado em b) ter uma configuração de eléctrodo de trabalho e em a) ter sido utilizado um eléctrodo de folha de platina típico de contra eléctrodo, uma vez que foi utilizada a mesma velocidade. Relativamente a estes testes também se pode aferir que vão de encontro com o que é apresentado na obra de Rudolf Holze na página 128 para sistemas rotativos.

5.4. Preparação das pastas/filmes para aplicação nos eléctrodos

A preparação dos copolímeros para análise por voltametria cíclica a fim de determinar as propriedades eletroquímicas destes consistiu na produção de pastas. A primeira etapa compreendia a pulverização dos copolímeros.

Estas pastas foram preparadas combinando os copolímeros produzidos ou enxofres. Foram combinados com carbono condutor C65, o que permitiu aumentar a condutividade dos filmes, e usado polietileno como elemento ligante. As pastas foram preparadas nas proporções mássicas de 75:20:5 de copolímero, carbono condutor e polietileno, respetivamente, e foi considerada uma massa total de 50 mg. A mistura foi preparada em almofariz de cerâmica possibilitando a sua trituração e homogeneização. Seguidamente, foi adicionado clorofórmio de forma a originar uma pasta fluída possibilitando a sua aplicação na área de trabalho do eléctrodo e deixada secar ao ar. Por último, era realizado a limpeza da pasta em excesso nas laterais do eléctrodo para que apenas a área da base do eléctrodo contivesse pasta [1, 2]. As etapas deste processo são esquematizadas na Figura 5.11 e as massas dos reagentes utilizados na produção das pastas podem ser consultadas no Anexo IV.

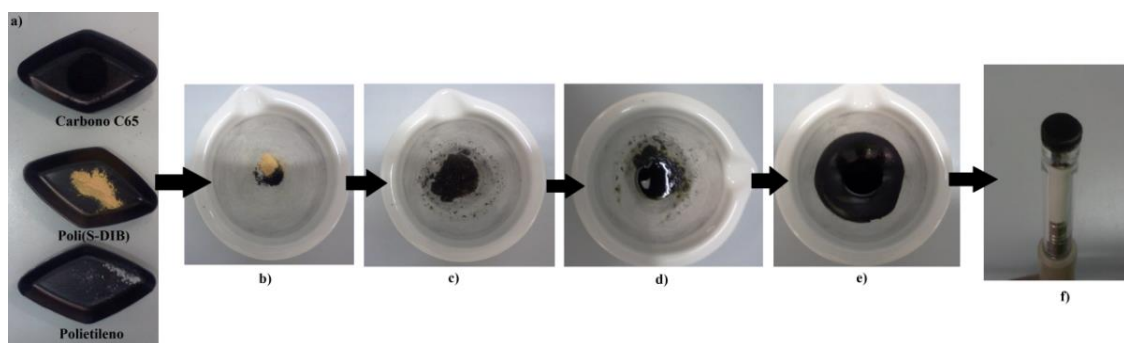


Figura 5.11: Processo de produção de pastas para análise de voltametria cíclica dos copolímeros - a) Copolímero, carbono condutor C65 e polietileno na proporção de 75:20:5 respetivamente; b) adição dos três componentes em almofariz; c) mistura dos três componentes com pilão; d) adição de clorofórmio à mescla; e) pasta após mistura das quatro partes pronta a ser aplicada no eléctrodo; f) pasta seca aplicada na área de trabalho do eléctrodo.

Foram ainda preparados dois filmes onde se aplicou diretamente o copolímero na extremidade do eletrodo de aço de 4 mm de diâmetro. Um destes filmes foi produzido utilizando o Poli(S-DIB) 35 % DIB (Figura 5.12) e um segundo filme usando o Poli(S-DIB) 75 % DIB (Figura 5.13) A aplicação dos filmes realizou-se mergulhando o eletrodo diretamente na mistura reacional nos instantes finais da copolimerização.



Figura 5.12: Filme de Poli(S-DIB) 35 % DIB aplicado sobre o eletrodo de aço de 4 mm.



Figura 5.13: Filme de Poli(S-DIB) 75 % DIB aplicado sobre o eletrodo de aço de 4 mm.

5.5. Propriedades eletroquímicas do S₈ e copolímeros em eletrólito aquoso de HClO₄

Os primeiros testes realizados para testar as propriedades eletroquímicas dos copolímeros selecionados foram semelhantes aos usados no âmbito “*Produção de Materiais com Aplicações Eletroquímicas Através da Vulcanização Inversa do Enxofre*” de forma a avaliar a sua reprodutibilidade. O eletrólito usado nestes testes consistiu numa solução aquosa água DI com 0,1 M de ácido perclórico (HClO₄), em volumes de 50 mL (Anexo III) sem qualquer tipo de purga. Durante os testes era recorrente o desprendimento das pastas do eletrodo, sendo por isso, necessário a preparação de várias soluções a fim de evitar possíveis contaminações dos resultados [2].

Nas análises foi utilizado eletrodo de aço de 4 mm de diâmetro (WE), eletrodo de grafite (CE) e eletrodo de Ag/AgCl da *Sensortechnick* (RE) como se pode observar pela Figura 5.14. Foi definida uma velocidade de varrimento de 100 mV·s⁻¹, uma janela de potencial 1,2 V a -1,5 V e a uma temperatura de 25 °C. Foram realizados três ciclos completos, mas foi apenas aproveitado o último ciclo para efeitos de análise. O primeiro teste consistiu em analisar o eletrólito nas condições acima indicadas mas sem aplicação de pasta no eletrodo de trabalho. O resultado obtido é apresentado na Figura 5.15.



Figura 5.14: Montagem da célula eletroquímica com elétrodos de aço (WE), grafite (CE) e Ag/AgCl da Sorsortechnick (RE) em eletrólito aquoso de 0,1 M de HClO₄.

Fazendo a análise do voltamograma obtido verifica-se a existência de um prolongamento no voltamograma iniciado aos -0,6 e que evolui até -1,5 V para valores de intensidade de correntes negativas acompanhadas com vários cruzamentos de corrente. Este fenómeno ocorre devido ao par redox H⁺, H₂O/H₂, isto é, deve-se ao teste ser realizado em meio aquoso ácido onde ocorre a formação de hidrogénio molecular na superfície dos elétrodos de acordo com a Equação (19) [41].



A segunda observação que pode ser feita diz respeito à presença de uma pequena bossa anódica por volta dos -0,11 V que deverá estar relacionada com o pico de redução do oxigénio ou com alguma atividade de redução-oxidação do ferro presente no elétrodo de aço [2].

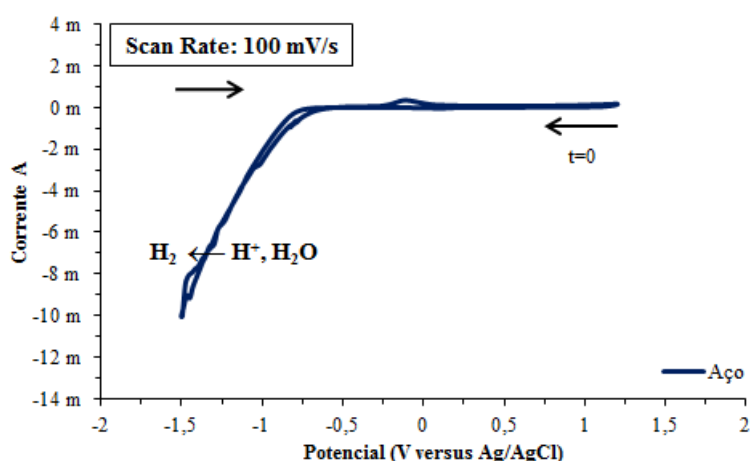


Figura 5.15: Voltamograma cíclico da solução aquosa de 0,1 M de HClO₄ utilizando elétrodo de aço (WE) com velocidade de varrimento a 100 mV·s⁻¹ a 25 °C.

Seguidamente procedeu-se à análise de uma pasta contendo apenas carbono condutor C65 e polietileno, e uma outra pasta contendo carbono condutor C65, polietileno e enxofre tendo sido obtido os voltamogramas apresentados na Figura 5.16 a) e Figura 5.16 b) respetivamente.

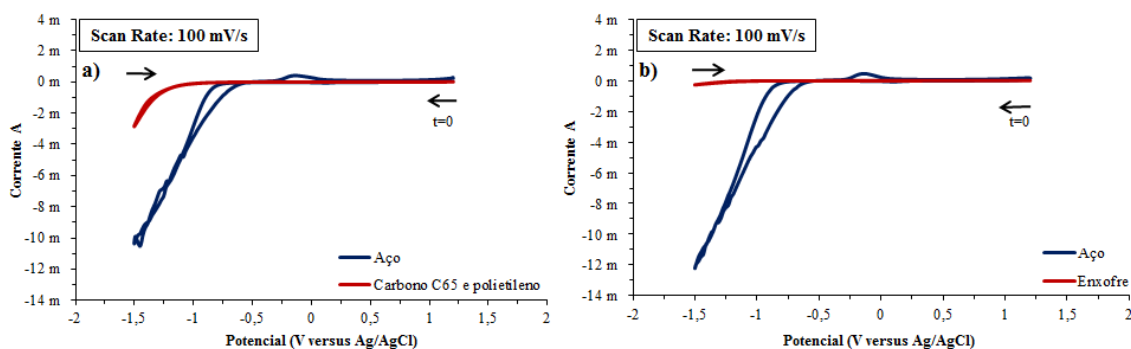


Figura 5.16: Voltamogramas cíclicos em solução aquosa de 0,1 M de HClO_4 com varrimento a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando eletrodo de aço (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ - a) pasta de carbono condutor C65 e polietileno; b) pasta contendo enxofre.

Na Figura 5.16 a) verifica-se que a pasta introduz um determinado grau de isolamento, impedido que a atividade eletroquímica do aço se manifeste. Verifica-se também a redução significativa do efeito das correntes negativas provocadas pela produção de hidrogénio.

Já no que diz respeito à Figura 5.16 b), a introdução do enxofre na pasta apenas aumentou a capacidade de isolamento desta, sendo por isso visível no potencial negativo. Para além disso, a adição do enxofre no presente teste não originou informação relevante sobre qualquer mecanismo eletroquímico associado ao enxofre.

Seguidamente procedeu-se à análise dos copolímeros Poli(S-DIB) 6; Poli(S-DIB) 9; Poli(S-DIB) 10; Poli(S-DIB) 11 e Poli(S-DIB) 12. Os voltamogramas cíclicos obtidos destas análises estão apresentados na Figura 5.17 para os vários copolímeros.

A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos pode-se concluir que, por um lado, foi possível reproduzir os testes de voltametria cíclica inicialmente realizados a estes mesmos copolímeros no âmbito da dissertação “*Produção de Materiais com Aplicações Eletroquímicas Através da Vulcanização Inversa do Enxofre*” [2]. Os restantes testes realizados a nível de reprodutibilidade podem ser consultados no Anexo V, na Figura A.1 e Figura A.2.

Por outro lado, estes testes vieram demonstrar que, de uma forma geral, todos os copolímeros analisados, apesar de apresentarem características diferentes de

copolimerização (temperatura de reação e copolimerização com agente RAFT), apresentam um comportamento eletroquímico muito semelhante entre si e semelhante à pasta contendo enxofre. Logo, pode-se afirmar que os copolímeros apresentam comportamentos eletroquímicos semelhantes ao do enxofre como era pretendido mas sem revelar os mecanismos eletroquímicos intervenientes. Por meio destes testes pode-se ainda afirmar que as pastas demonstram ser, uma vez mais, um material condutor e que apresentam um comportamento eletroquímico estável em soluções aquosas [2].

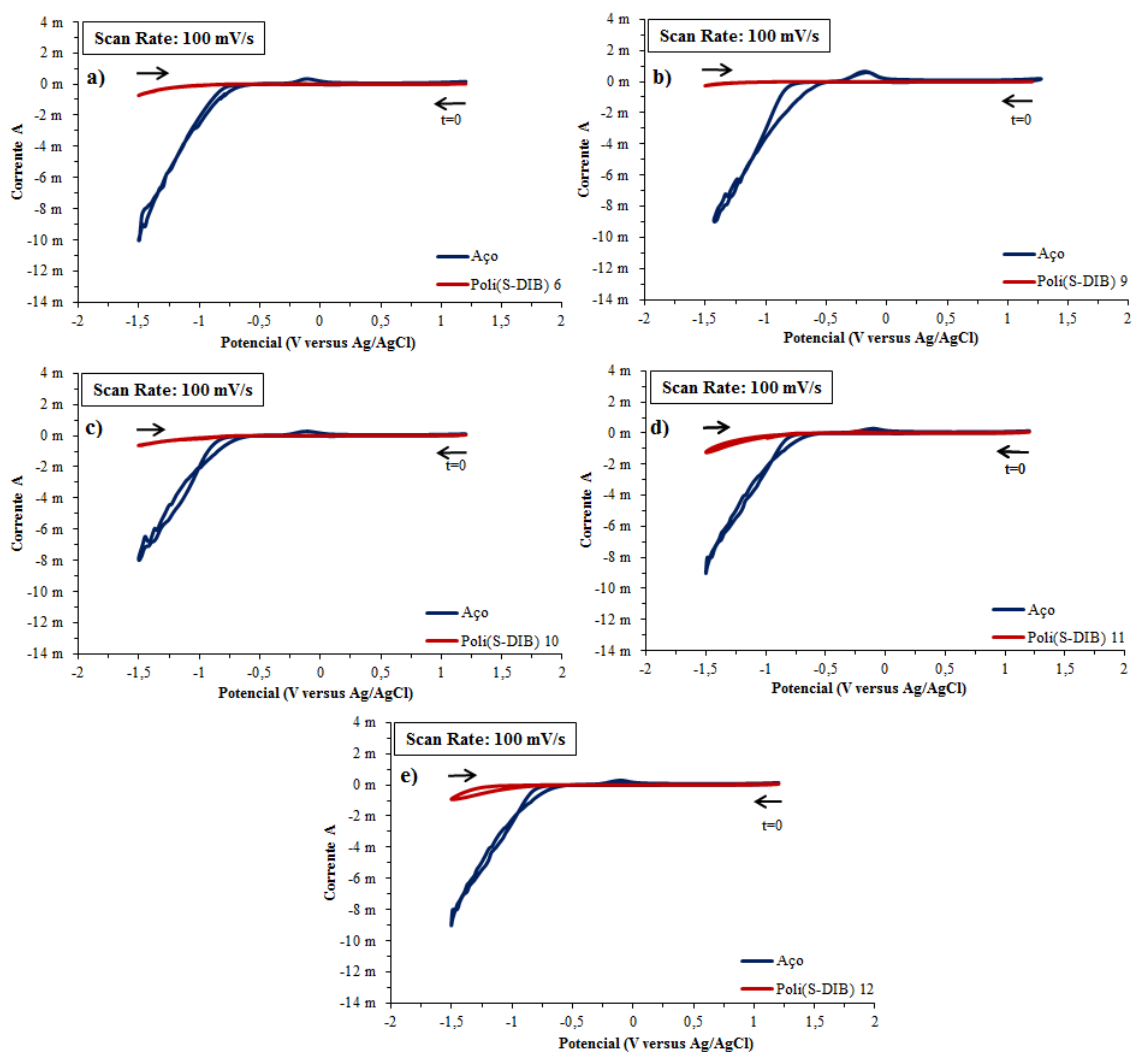


Figura 5.17: Voltamogramas cíclicos em solução aquosa de 0,1 M de HClO_4 com varrimento a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de aço (WE) a 25°C - a) pasta contendo Poli(S-DIB) 6; b) pasta contendo Poli(S-DIB) 9; c) pasta contendo Poli(S-DIB) 10 d); pasta contendo Poli(S-DIB) 11; e) pasta contendo Poli(S-DIB) 12.

O último procedimento realizado em meio aquoso consistiu em analisar um filme de copolímero de Poli(S-DIB) 35 % DIB quando aplicado diretamente sobre o elétrodo de trabalho de aço e mergulhado na solução aquosa. Deste teste resultou o voltamograma apresentado na Figura 5.18, onde se verifica que o filme de copolímero,

nestas condições, não apresenta qualquer atividade eletroquímica que possa ser associada a fenômenos eletroquímicos. Verifica-se que o copolímero, nas condições utilizadas, isola o eletrodo de aço impedindo o registo das atividades eletroquímicas que possam estar a ocorrer na interface do filme em contacto com o eletrólito.

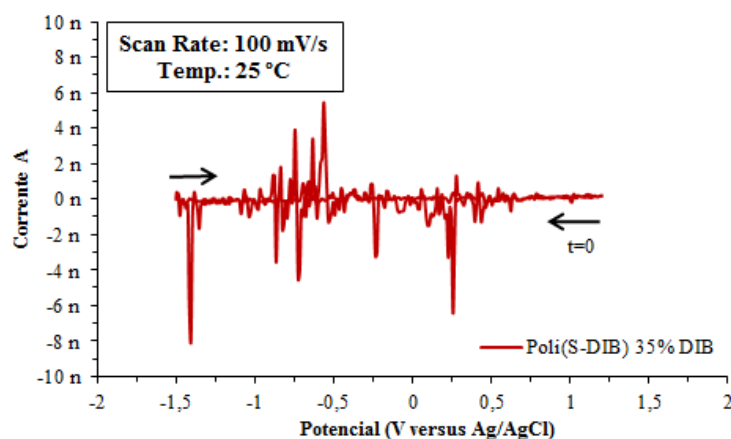


Figura 5.18: Voltamograma cíclico em solução aquosa de 0,1 M de HClO_4 com varrimento a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando eletrodo de aço (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com aplicação direta de filme de Poli(S-DIB) 35 % DIB.

Finalizados os presentes testes aos copolímeros por voltametria cíclica em meio aquoso, conclui-se que tanto a configuração de eletrodos, como o meio de análise (meio aquoso) não se mostraram eficazes para analisar os mecanismos de redução-oxidação envolvidos na análise das pastas. Portanto, com o intuito de melhorar as análises dos copolímeros por voltametria cíclica foi necessário abandonar a técnica até aqui utilizada.

5.6. Propriedades eletroquímicas do S_8 em solvente orgânico

Durante várias décadas, houve um interesse em conhecer os mecanismos eletroquímicos do S_8 ou dos pares enxofre/polissulfetos e polissulfetos/sulfetos. A necessidade de conhecer estes mecanismos acentuou-se aquando do surgimento dos novos sistemas de baterias contendo enxofre, das centrais de tratamento de efluentes provenientes da indústria de papel e celulose e também em ampliações de eletrossíntese. Percebeu-se assim que o enxofre, tanto dissolvido em solventes orgânicos e como constituinte de cátodos, tendia a reduzir-se dando origem a produtos capazes de reagir com eletrófilos orgânicos [42, 43, 44].

Apesar deste conhecimento sobre o enxofre, mantém-se ainda um grau de incerteza quanto aos mecanismos eletroquímicos envolvidos, mas também à

identificação das espécies produzidas nos sistemas de redução-oxidação do S₈. Isto deve-se ao facto dos mecanismos de redução-oxidação do enxofre serem processos complexos, onde podem estar envolvidos reações de transferência de um ou mais eletrões seguidas de várias transformações químicas. A análise destes mecanismos está dependente do solvente utilizado, da natureza do eléctrodo de trabalho e ou do soluto (sal) incorporado no solvente [42, 43, 44].

Para estudar o comportamento eletroquímico do enxofre é comum recorrer-se a solventes orgânicos (meios apróticos) como THF, DMF, DMSO ou ACN utilizando vários eléctrodos de trabalho como platina (Pt), grafite (G), carbono vítreo (GC) ou ouro (Au). Noutras situações são ainda utilizados líquidos iónicos ou sais fundidos para estudar o comportamento eletroquímico do enxofre e seus compostos [44].

Com base nesta informação procedeu-se à elaboração de um sistema recorrendo a um solvente orgânico que permitisse determinar as propriedades eletroquímicas do enxofre e que, por ventura, servisse de referência para determinar as propriedades eletroquímicas dos copolímeros sintetizados. Com base na bibliografia consultada optou-se por utilizar o DMF para elaboração do eletrólito e 2 mM de S₈ utilizando três sais diferentes [42, 43]. As soluções resultantes foram as seguintes:

- 2 mM S₈ em DMF (35 mL) e 0,1 M de tiosulfato de amónio ((NH₄)₂S₂O₃);
- 2 mM S₈ em DMF (35 mL) e 0,1 M de brometo de lítio (LiBr);
- 2 mM S₈ em DMF (35 mL) e 0,1 M de fluoreto de amônio (NH₄F).

Nos três eletrólitos elaborados, o enxofre apresentou uma razoável dissolução no solvente. O DMF apresenta-se como solvente incolor. Contudo, com a adição do enxofre passou a adquirir uma tonalidade ligeiramente amarelada. Na utilização do tiosulfato de amónio e do fluoreto de amônio foi necessário reduzir o diâmetro dos cristais de forma a facilitar a sua dissolução no DMF. Porém, estes sais não apresentaram grande solubilidade na solução, tendo sido realizados os testes ainda na presença de alguns grânulos no fundo da célula eletroquímica. No que diz respeito ao LiBr, este foi completamente dissolvido no solvente.

Nos testes executados foram utilizados os eléctrodos de Ag/AgCl, grafite e aço como eléctrodo de referência, contra eléctrodo e eléctrodo de trabalho respetivamente.

Sendo selecionada uma janela eletroquímica de 1,5 V a -1,5 V percorrida com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 10 ciclos a 25°C sem purga.

Na Figura 5.19 apresenta-se o voltamograma cíclico obtido com o eletrólito composto com tiosulfato de amônio. Nesta situação verifica-se a existência de dois picos de redução pouco pronunciados: o pico $P_{\text{Red } 1}$ aos $-0,14 \text{ V}$ e o pico $P_{\text{Red } 2}$ aos $-1,10 \text{ V}$. No que diz respeito aos picos de oxidação pode-se considerar a existência do $P_{\text{Ox } 1}$, pouco pronunciado aos $0,21 \text{ V}$. Estes três picos mostraram-se ser relativamente estáveis durante os dez ciclos realizados.

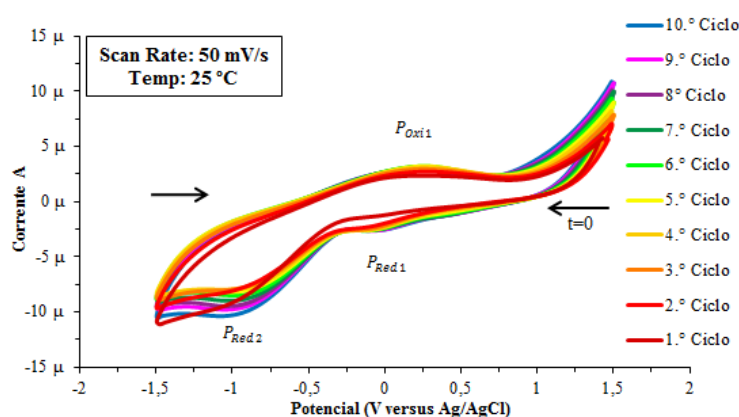


Figura 5.19: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 2 mM de S_8 submetido a uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 10 ciclos utilizando elétrodo de aço (WE).

No caso do eletrólito com brometo de lítio foi possível produzir o voltamograma apresentado na Figura 5.20 onde não se observam picos de redução nem picos oxidação. Observa-se apenas a existência de correntes relativamente elevadas principalmente no intervalo de 0 V a 1,5 V na ordem dos miliamperes.

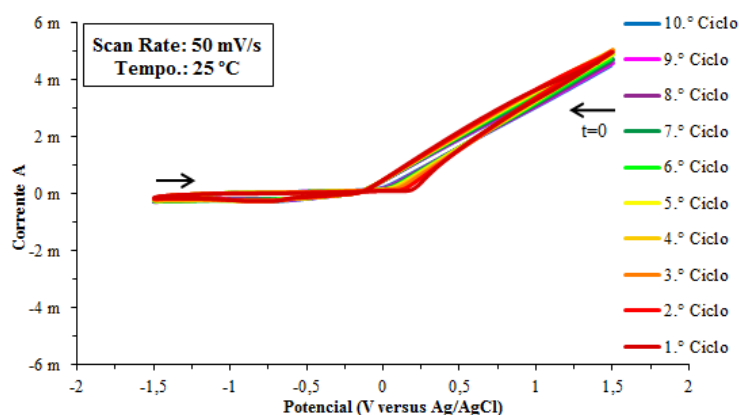


Figura 5.20: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de LiBr e 2 mM de S_8 submetido a uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 10 ciclos utilizando elétrodo de aço (WE).

No caso do eletrólito com fluoreto de amônio foi obtido o voltamograma apresentado na Figura 5.21. Nele observa-se novamente a existência de dois picos de redução e um de oxidação. O pico $P_{Red\ 1}$ surge aos -0,20 V muito bem definido e com um valor de intensidade de corrente relativamente alto no 1.º ciclo, mas no 2.º ciclo surge menos intenso e nos restantes ciclos deixa de ser detetado. Já o pico $P_{Red\ 2}$ surge no 1.º ciclo aos -0,76 V bem definido mas tende a ser menos pronunciado nos restantes ciclos. No que diz respeito ao pico $P_{Ox\ 1}$ este surge aos 0,01 V e mantém-se contante durante os dez varrimentos realizados.

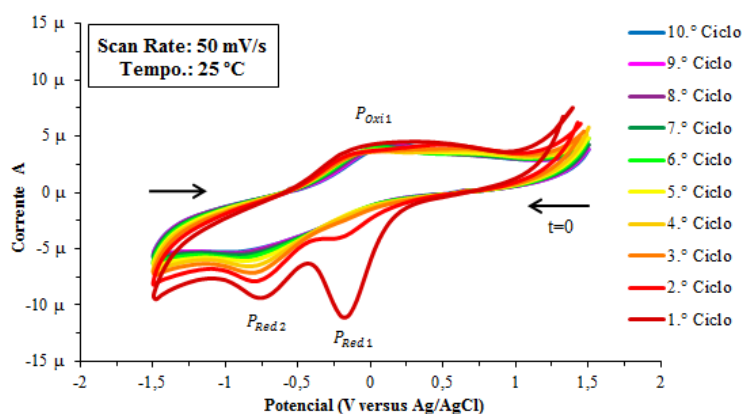


Figura 5.21: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de NH_4F e 2 mM de S_8 submetido a uma velocidade de varrimento de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 10 ciclos utilizando elétrodo de aço (WE).

Na bibliografia, é referido que em alguns casos de análise que utilizaram como eletrólito solventes orgânicos, como o DMF ou DMSO surgiram dois picos de redução. O mesmo verificou-se nos testes utilizando NH_4F e $(NH_4)_2S_2O_3$ [44].

No caso do primeiro pico de redução, este estará relacionado com a redução do S_8 (cíclico) por dois eletrões originando S_8^{2-} de acordo com a Equação (20), seguida pelas reações apresentadas anteriormente nas equações (3) e (6), onde se verifica a formação do radical azul $S_3^{\cdot-}$ [44].



Outros autores, recorrendo a experiências de UV – VIS espectroeletróquímica, referem ainda a possibilidade de existir a formação de S_4^{2-} e S_3^{2-} , como é demonstrado nas equações (4) e (5) [44].

No que diz respeito ao segundo pico de redução, segundo a bibliografia, este é atribuído à redução, por captação de 2 eletrões, de S_8^{2-} a S_8^{4-} , podendo-se dissociar em

S_4^{2-} como se verifica pelas equações (21) e (22) ou à redução de S_6^{2-} e ou S_3^{2-} em S_3^{2-} como é demonstrado nas equações (7) e (8). Na maioria dos casos, uma ou várias reações têm sido sugeridas como mecanismo que acompanham o processo de redução como as que são apresentadas nas equações (9) e (23). Outras séries de reações mais complicadas também foram sugeridas, envolvendo a formação de espécies como S_2^{2-} , S^{2-} , S_7^{2-} e ou S_5^{2-} [44].



De acordo com a literatura, foi demonstrado que a reversibilidade dos dois picos de redução depende do solvente e eletrólito de suporte utilizados. Em particular, utilizando $LiCF_3SO_3$, dois picos quase reversíveis foram registados em DMF, DMAc ou DMSO, mas o pico de oxidação correspondente ao segundo pico de redução não é visto em DME, diglima ou ACN. Para além disso, o segundo processo torna-se completamente reversível em DMF quando é utilizado tetraetilamônio tetrafluoroborato ($[Et_4N][BF_4]$) [44].

5.7. Propriedades eletroquímicas do S_8 em DMF e TBAB

A definição da janela eletroquímica de um sistema é altamente dependente da composição do eletrólito, seja ele aquoso ou orgânico, e da natureza dos elétrodos em uso. Verifica-se que, de uma forma geral, os eletrólitos baseados em eletrólitos orgânicos apresentam janelas eletroquímicas mais estáveis e amplas que os aquosos mas que, mesmo assim podem ser necessárias janelas com maior amplitude. Neste sentido é comum a adição de sais como tetraetilamônio tetrafluoroborato, tetraetilamônio perclorato (TBAP) ou tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBAB), que permitem ter janelas eletroquímicas com amplitudes de -2 V a 2 V ou maiores [41].

Por este motivo foi analisado o comportamento eletroquímico do S_8 cíclico em eletrólito contendo DMF (volume de 35 mL) e 0,1 M de TBAB [42, 43]. O sistema de elétrodos utilizados consistiu em elétrodo de platina da *Metrohm*, elétrodo de Ag/AgCl da *Sensortechnik* e elétrodo de carbono vítreo *Metrohm* como CE, RE e WE

respetivamente. Foi selecionada uma janela eletroquímica de 0,5 V a -2,5 V percorrida com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5.22).

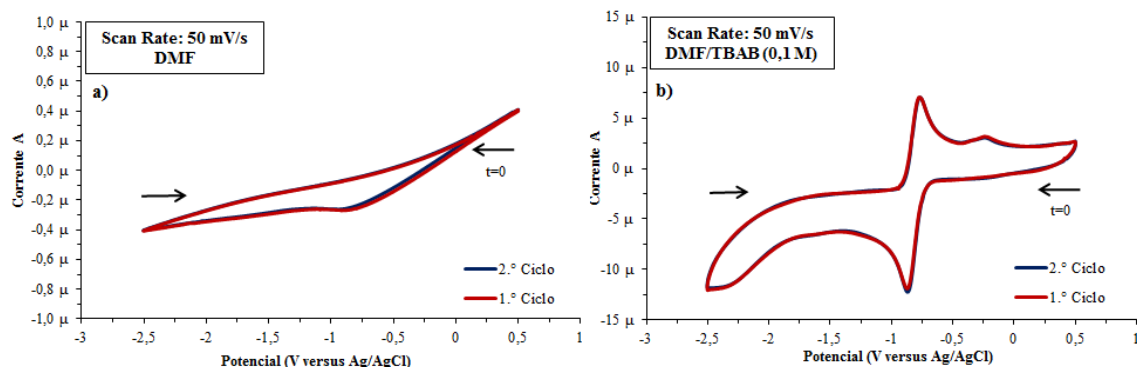


Figura 5.22: Voltamogramas cíclicos com varrimento $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ durante 2 ciclos utilizando eléctrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ - a) de DMF; b) 0,1 M de TBAB em DMF.

O primeiro teste consistiu em estudar o comportamento eletroquímico do DMF sem adição de TBAB e de seguida com a adição deste sal, estando os resultados obtidos representados na Figura 5.22 a) e Figura 5.22 b) respetivamente. A sobreposição de ambos os voltamogramas é feita na Figura 5.23.

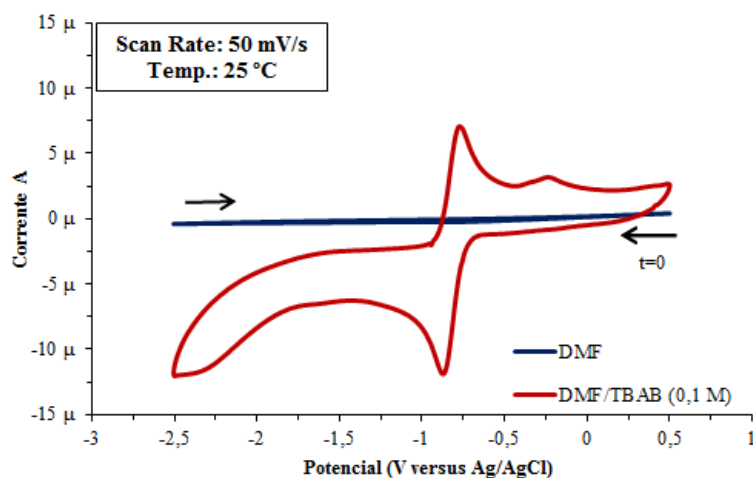


Figura 5.23: Comparação entre voltamogramas cíclicos do DMF e do eletrólito composto por 0,1 M de TBAB em DMF obtido a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com um varrimento de potencial de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando eléctrodo de carbono vítreo (WE).

O comportamento eletroquímico do DMF (Figura 5.22. a)) é quase nulo quando comparado ao eletrólito composto por DMF e 0,1 M TBAB (Figura 5.22. b)) onde se observa uma atividade eletroquímica evidente, estando presentes dois picos, um pico aos $-0,88 \text{ V}$ e outro aos $-0,78 \text{ V}$, provocados pela dissociação do TBAB em $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+/\text{BF}_4^-$.

Quando sobrepostos os dois voltamogramas, como é demonstrado na Figura 5.23, observa-se claramente que o comportamento eletroquímico do eletrólito composto se sobrepõe ao expresso apenas pelo DMF.

Seguidamente adicionou-se à solução de DMF e 0,1 M de TBAB e 2 mM de enxofre molecular e procedeu-se à sua agitação. Nos testes desenvolvidos, teve-se em conta a influência da temperatura tal como nos artigos seguidos para desenvolver estas experiências, “*The electrochemical reduction of sulfur in dimethylformamide*” e “*The mechanism for the cathodic reduction of sulphur in dimethylformamide: low temperature voltammetry*”. Na Figura 5.24 pode-se observar a montagem da célula com os três elétrodos e termopar acoplado à placa de aquecimento com intuito de aquecer o eletrólito [42, 43].



Figura 5.24: Célula eletroquímica para análise do eletrólito composto por DMF, 0,1 M de TBAB e 2 mM de enxofre com controlo de temperatura por meio de termopar acoplado à placa de aquecimento.

O primeiro teste consistiu em elevar a temperatura do eletrólito aos 30 °C, fazendo o varrimento de potencial durante 4 ciclos completos. O resultado obtido é apresentado na Figura 5.25. Neste caso verifica-se o aparecimento de quatro picos, dois de redução e outros dois de oxidação tal como os dois artigos anteriormente citados referiam, bastante estáveis durante os 4 varrimentos realizados.

No que diz respeito aos picos de redução, o pico $P_{\text{Red } 1}$ surge aos -0,54 V e o pico $P_{\text{Red } 2}$ aos -1,32 V. Já os picos de oxidação surgem aos -1,20 V para o pico $P_{\text{Ox } 1}$ e o pico $P_{\text{Ox } 2}$ aos -0,33 V. Isto é, potenciais muito próximos dos apontados na bibliografia consultada [42, 43].

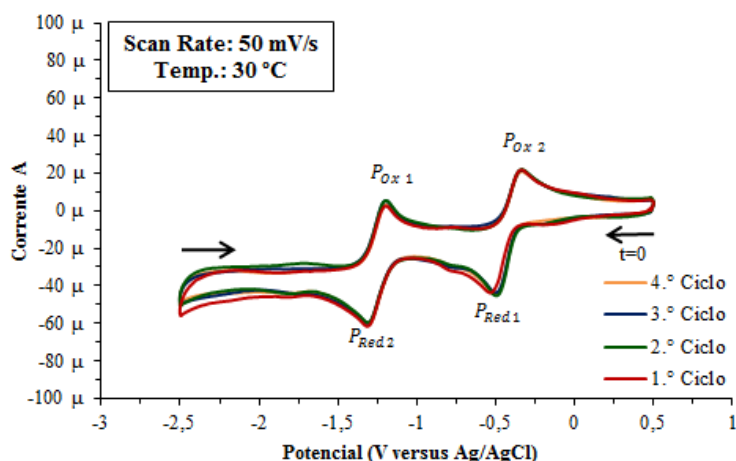


Figura 5.25: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de TBAB e 2 mM de S_8 submetido a uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ durante 4 ciclos a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE).

Foi questionado se o eletrólito poderia introduzir algum tipo de atividade eletroquímica à atividade expressa pelo enxofre. Analisando a Figura 5.26 onde é sobreposto o voltamograma do eletrólito DMF/TBAB com o voltamograma do S_8 , verifica-se que isto não acontece, já que a atividade eletroquímica do eletrólito é diminuta em comparação à atividade eletroquímica do enxofre.

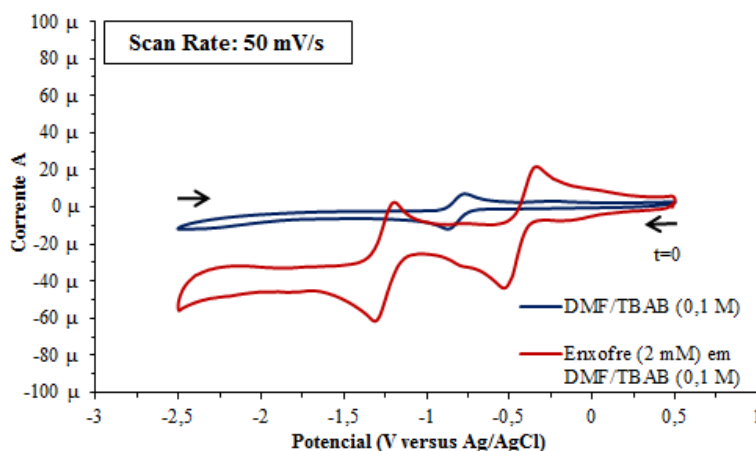


Figura 5.26: Comparação entre voltamogramas cíclicos do eletrólito composto por DMF e 0,1 M de TBAB e do voltamograma cíclico de 2 mM de S_8 em DMF com 0,1 M de TBAB com um varrimento de potencial de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE).

Seguidamente procedeu-se a outra análise à mesma solução após agitação com uma temperatura ligeiramente superior, $37 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo a mesma configuração de elétrodos. O resultado obtido é apresentado na Figura 5.27, verificando-se que os quatro picos encontram-se presentes tal como referido para esta gama de temperaturas [42, 43].

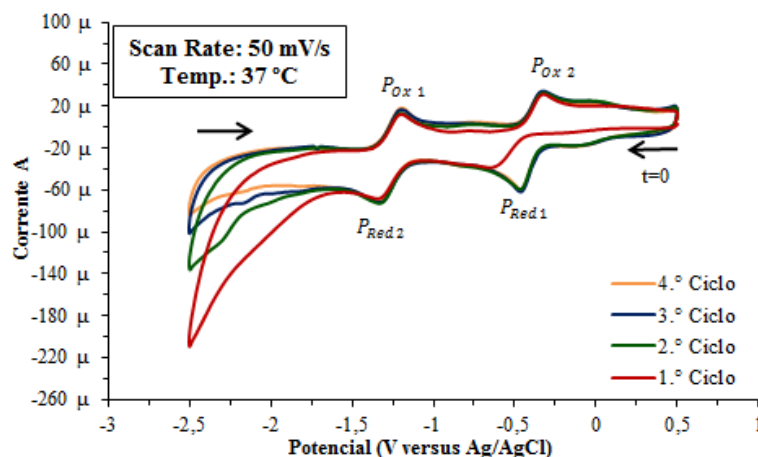


Figura 5.27: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de TBAB e 2 mM de S₈ submetido a uma velocidade de varrimento de 50 mV·s⁻¹ durante 4 ciclos a 37 °C utilizando eletrodo de carbono vítreo (WE).

O pico P_{Red 1} do primeiro ciclo não se mostrou tão intenso como no caso anterior. Isto poderá dever-se à agitação que não terá sido suficiente para homogeneizar a solução, o que levou ao pico P_{Red 1} no 1.º ciclo a surgir ao -0,66 V e no 2.º ciclo e consecutivos aos -0,48 V. Já o pico P_{Red 2} surgiu aos -1,34 V. No que concerne aos picos de oxidação, o pico P_{Ox 1} surgiu aos -1,19 V e o pico P_{Ox 2} -0,31 V.

Pela análise da Figura 5.26 e da Figura 5.27 observa-se que a temperatura interfere com os potenciais de redox: os valores de intensidade de correntes tendem a ficar maiores com o aumento da temperatura. Sobrepondo os primeiros ciclos dos voltamogramas, essa interferência fica mais evidente. Tal observação pode ser feita a partir da Figura 5.28.

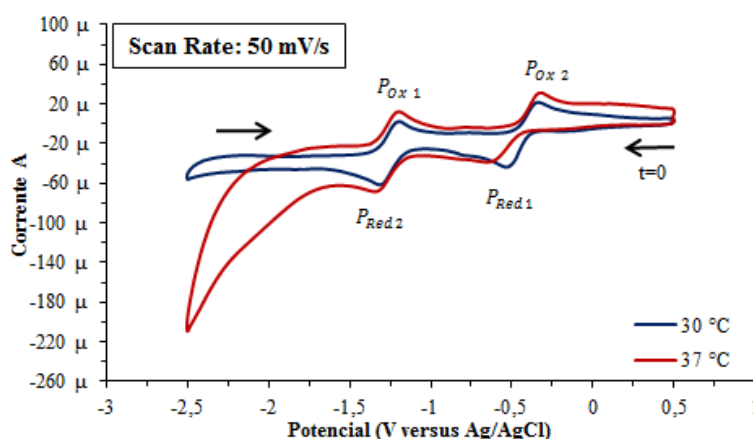


Figura 5.28: Comparação entre os primeiros ciclos dos voltamogramas cíclicos a 30 °C e a 37 °C do enxofre a 2 mM em DMF e 0,1 M de TBAB submetidos a um varrimento de potencial de 50 mV·s⁻¹ utilizando eletrodo de carbono vítreo (WE).

As últimas análises realizadas a esta solução consistiram na troca dos eletrodos. Em primeiro lugar trocou-se o contra eletrodo de platina da *Metrohm* pelo eletrodo de 4

cm² de platina da *Sensortechnick*. Neste teste obteve-se o voltamograma da Figura 5.29.

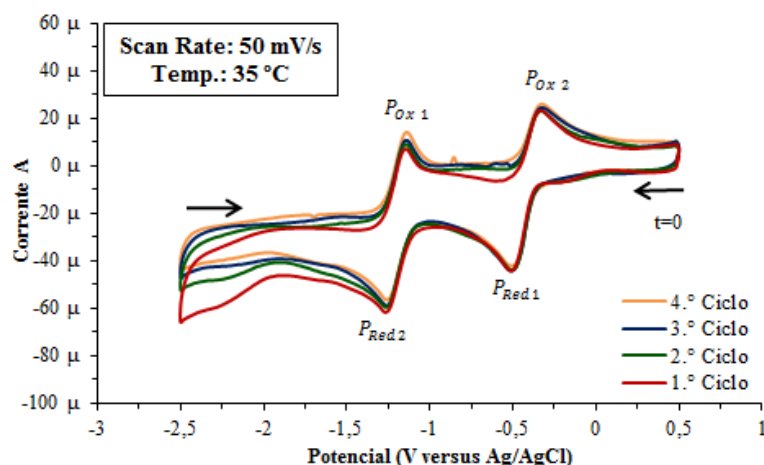


Figura 5.29: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de TBAB e 2 mM de S₈ submetido a uma velocidade de varrimento de 50 mV·s⁻¹ durante 4 ciclos a 35 °C utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE).

Como seria espectável, não houve alteração significativa a nível de novos picos como se pode ver pela Figura 5.29. Foram registados os potenciais de -0,52 V, -1,26 V, -1,15 V e -0,33 V para os picos P_{Red 1}, P_{Red 2}, P_{Ox 1} e P_{Ox 2} respetivamente para uma temperatura de 35 °C.

Por último, foi realizada a troca do elétrodo de trabalho carbono vítreo pelo elétrodo de aço e contra elétrodo de platina da *Metrohm*. Nesta análise, feita também a 35 °C, verificou-se que o sistema evolui para um equilíbrio completamente distinto dos anteriores, como se observa pela Figura 5.30. Esta análise permite concluir que a configuração de elétrodos inicialmente utilizada é fundamental para reproduzir os resultados até aqui obtidos.

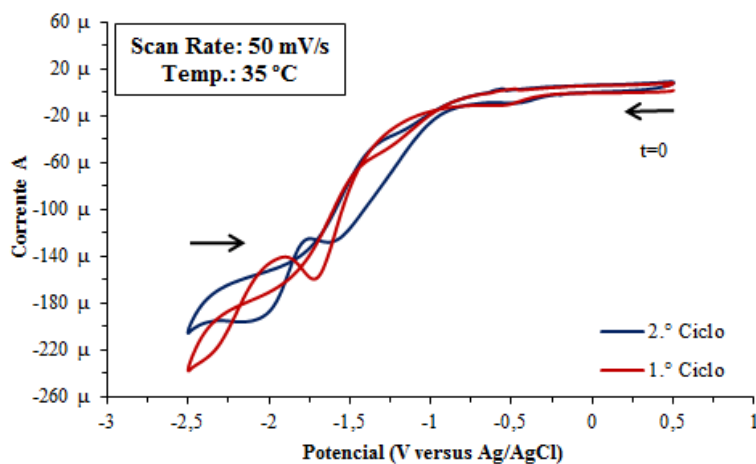


Figura 5.30: Voltamograma cíclico em eletrólito DMF com 0,1 M de TBAB e 2 mM de S₈ submetido a uma velocidade de varrimento de 50 mV·s⁻¹ durante 4 ciclos a 35 °C utilizando elétrodo de aço (WE).

No que diz respeito à análise dos picos e dos mecanismos eletroquímicos associados a estes pode-se referir que o pico $P_{\text{Red}1}$ é irreversível, ocorrendo a redução por via de 2 elétrons como se verifica pela Equação (20), estando ainda associado à rápida clivagem expressa pela Equação (24), uma vez que estamos a fazer uma análise próxima da temperatura ambiente (a baixas temperaturas esta reação não se verifica). Apesar da sua irreversibilidade este está relacionado com pico $P_{\text{Ox}2}$ [42, 43].



Ainda referente a este pico, existe a alteração na estrutura do enxofre durante o processo de redução, pois em meios apróticos o enxofre existe na forma cíclica (*c*) mas a redução que ocorre leva a que este passe para a forma linear (*l*). Desta maneira, o mecanismo expresso pela Equação (20) deve ser reescrita de acordo com as equações (25) e (26). É devido a esta alteração na estrutura do enxofre que este pico se diz irreversível [42, 43].



No que diz respeito ao pico $P_{\text{Red}2}$ este é reversível e tem como seu homólogo o pico $P_{\text{Ox}1}$. Trata-se de um mecanismo associado à transferência de um elétron como se verifica pela Equação (27) [42, 43].



Por último, o pico $P_{\text{Ox}2}$ tem associado os mecanismos apresentados nas equações (28) e (29) [42, 43].



5.8. Propriedades eletroquímicas dos copolímeros à base de S_8 sintetizados no âmbito do trabalho anterior em DMF e TBAB

Com base nos testes realizados ao enxofre em DMF e TBAB espera-se estudar o comportamento eletroquímico dos copolímeros sintetizados e apontar possíveis

mecanismos que existem em comum entre os copolímeros e o enxofre molecular. Nos presentes testes os copolímeros foram analisados recorrendo à produção de pastas contendo o copolímero, carbono condutor C65 e polietileno nas proporções mássicas de 75:20:5 respetivamente, num total de 50 mg. Para agregar a amostra ao elétrodo foi utilizado clorofórmio e deixado secar tal como era realizado nas amostras em meio aquoso.

O mesmo fenómeno de desprendimento das pastas do elétrodo durante os testes de voltametria verificava-se também aqui, tal como se pode observar pela Figura 5.31 o que obrigava a trocas regulares de eletrólito. Outro fenómeno que se verificava era a aquisição da coloração amarela por parte do eletrólito como se verifica na Figura 5.32 quando eram testados os copolímeros. Tal deve-se à solubilidade do copolímero no DMF, tal como acontece com o S_8 associado à formação de polissulfetos (PS) [5].

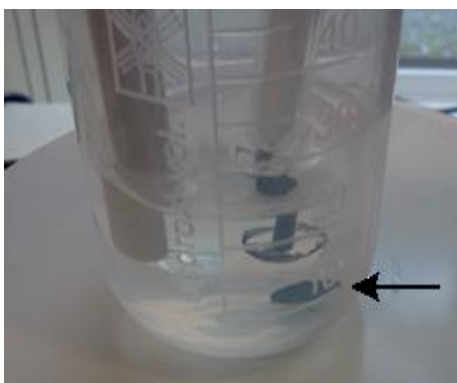


Figura 5.31: Desprendimento da pasta composta por copolímeros Poli(S-DIB), carbono condutor C65 e polietileno, da superfície do elétrodo de carbono vítreo (WE) e sua deposição no fundo da célula eletroquímica.

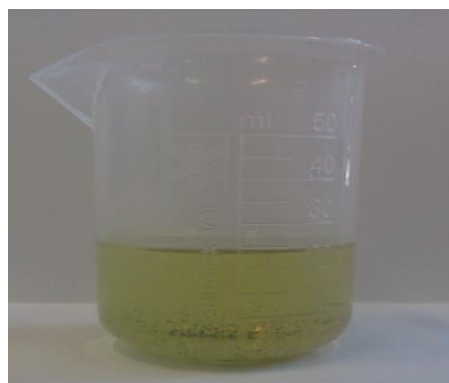


Figura 5.32: Solução de 0,1 M de TBAB em DMF após alguns testes dos copolímeros apresentando a coloração amarela.

Os primeiros testes realizados consistiram na análise ao eletrólito composto por DMF e 0,1 M de TBAB e uma pasta contendo apenas carbono C65 e polietileno, a fim de aferir se estes materiais apresentam propriedades eletroquímicas relevantes quando utilizados neste tipo de eletrólito. Todos os testes foram realizados a 25 °C utilizando a configuração de elétrodos de Ag/AgCl (RE), platina *Metrohm* (CE) e carbono vítreo (WE).

Na Figura 5.33 a) verifica-se que o comportamento eletroquímico da solução mantém o mesmo perfil observado anteriormente. No que concerne à análise da pasta, observa-se pela Figura 5.33 b) que, devido às propriedades condutoras da pasta, o

voltamograma apresenta uma maior área ativa entre os varrimentos catódicos e anódicos mas tal é pouco significativo para a análise dos polímeros.

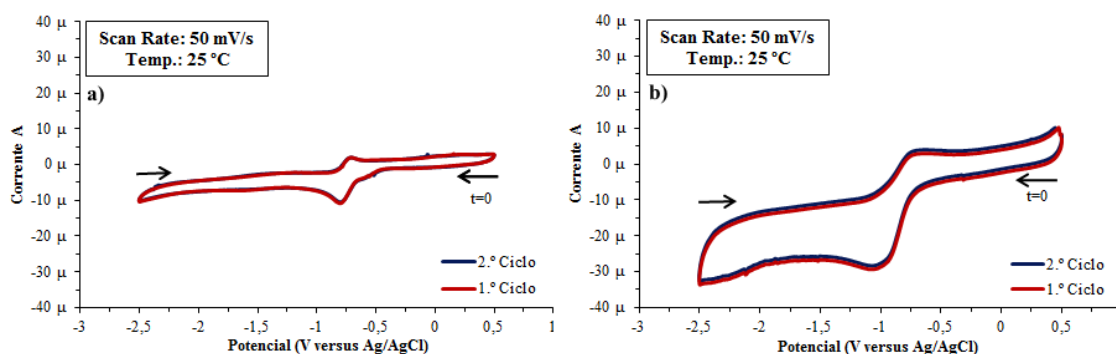


Figura 5.33: Voltamogramas cíclicos com varrimento de potencial de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante dois ciclos utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ - a) $0,1 \text{ M}$ de TBAB e DMF; b) pasta contendo apenas carbono condutor C65 e polietileno.

Os testes seguintes consistiram na análise dos copolímeros Poli(S-DIB) 6; Poli(S-DIB) 9; Poli(S-DIB) 10; Poli(S-DIB) 11 e Poli(S-DIB) 12 nas condições acima referidas tendo sido obtidos os voltamogramas apresentados na Figura 5.34.

Numa primeira observação pode-se afirmar que a análise recorrendo ao eletrólito com solvente orgânico é mais eficaz do que o eletrólito aquoso com o ácido perclórico, uma vez que neste meio torna-se possível identificar picos redox e com isto apontar mecanismos eletroquímicos, e ainda aferir se os copolímeros mantêm as propriedades eletroquímicas do enxofre ou se estamos perante novos mecanismos. A Tabela 5.1 resume os potenciais dos picos identificados nos voltamogramas, sendo estes relativos ao 1.º ciclo. No Anexo VI encontra-se os voltamogramas individuais de cada um dos testes realizados a estes copolímeros.

Analisando os voltamogramas produzidos, foi possível identificar cinco picos em todos os copolímeros e seis no Poli(S-DIB) 9. No que diz respeito ao pico $P_{\text{Red } 1}$ pode-se afirmar que este se situa muito próximo do potencial identificado no voltamograma cíclico do enxofre. Isto permite concluir que o mecanismo de transferência de dois elétrons expresso pela Equação (20) é mantido, mesmo considerando o desvio verificado no Poli(S-DIB) 11 ($-0,72 \text{ V}$) [42, 43].

Avaliação das Propriedades Eletroquímicas do Copolímeros à Base de Enxofre

Tabela 5.1: Potenciais de redução-oxidação referentes ao 1.º ciclo do S₈ e copolímeros Poli(S-DIB) 6; Poli(S-DIB) 9; Poli(S-DIB) 10; Poli(S-DIB) 11 e Poli(S-DIB) 12.

| Material | Potenciais de redução (V) | | | Potenciais de oxidação (V) | | |
|----------------|---------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|
| | P _{Red 1} | P _{Red 2} | P _{Red 3} | P _{Ox 1} | P _{Ox 2} | P _{Ox 3} |
| Enxofre | -0,54 | -1,32 | - | -1,20 | -0,33 | - |
| Poli(S-DIB) 6 | -0,56 | -1,23 | - | -1,10 | -0,16 | -0,74 |
| Poli(S-DIB) 9 | -0,62 | -1,31 | -2,13 | -1,16 | -0,19 | -0,54 |
| Poli(S-DIB) 10 | -0,61 | -1,30 | - | -1,12 | -0,10 | -0,71 |
| Poli(S-DIB) 11 | -0,72 | -1,23 | - | -1,06 | -0,05 | -0,62 |
| Poli(S-DIB) 12 | -0,65 | -1,19 | - | -1,06 | -0,13 | -0,67 |

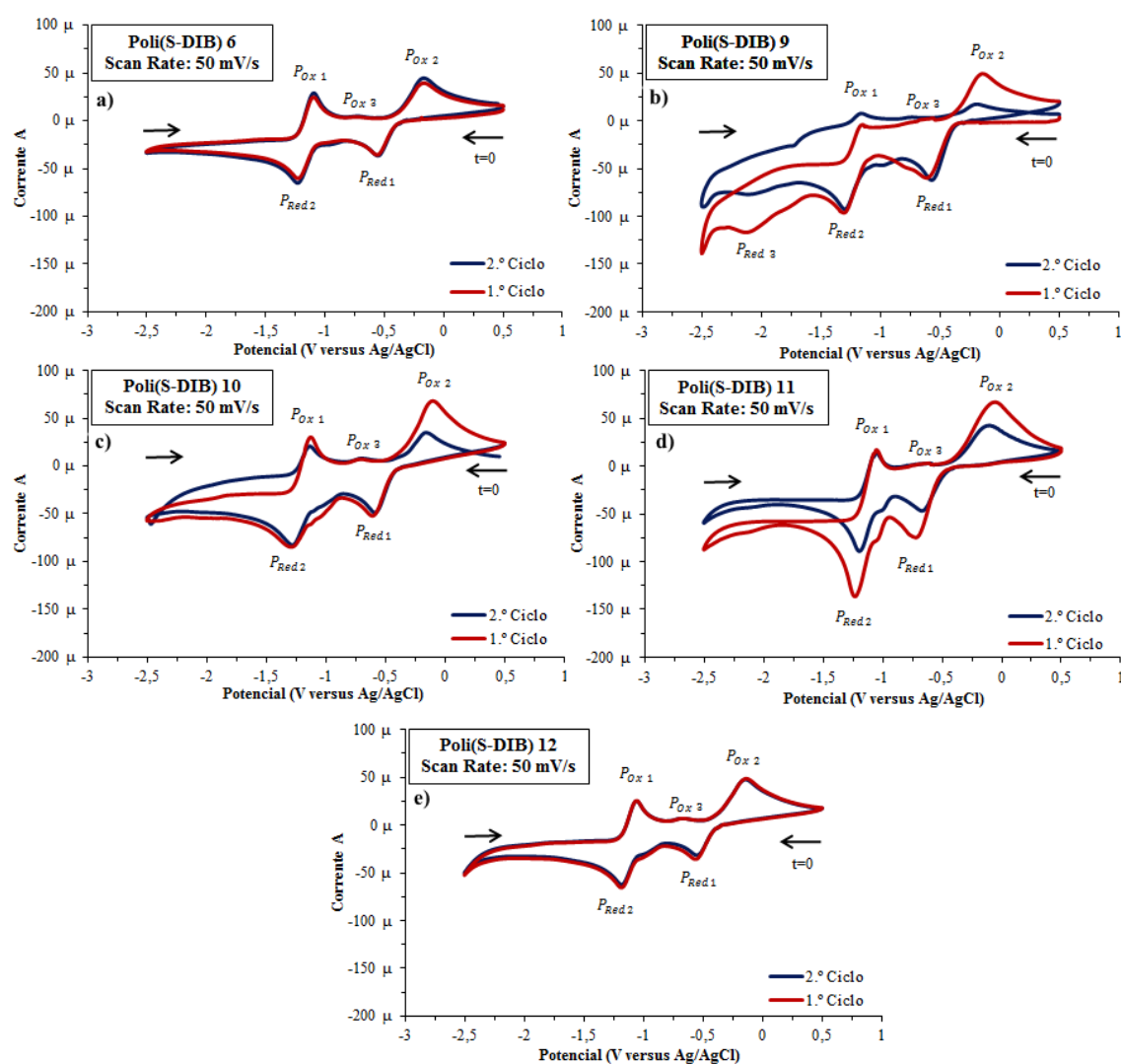


Figura 5.34: Voltamogramas cíclicos em eletrólito de DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando eletrodo de carbono vítreo (WE) a 25 °C - a) pasta contendo Poli(S-DIB) 6; b) pasta contendo Poli(S-DIB) 9; c) pasta contendo Poli(S-DIB) 10 d); pasta contendo Poli(S-DIB) 11; e) pasta contendo Poli(S-DIB) 12.

Contudo, o polímero Poli(S-DIB) não é composto por S_8 na forma cíclica mas sim na forma linear e, por esse motivo, o mecanismo deve ser reescrito de acordo com a Equação (30), o que se aplica a todos os polímeros sintetizados. Tal como no enxofre, é espectável que o mecanismo de clivagem do S_8^{2-} a S_4^- (Equação (24)) se mantenha também aqui presente e, de igual forma, a sua irreversibilidade, tanto pelo desfasamento entre os picos $P_{Red\ 1}$ e $P_{Ox\ 2}$ como também pelos mecanismos associados a cada um deles [42, 43].



No que diz respeito ao pico $P_{Red\ 2}$ este era homólogo ao pico $P_{Ox\ 1}$, formando assim um processo redox reversível no S_8 . Analisados os potenciais de cada pico nos copolímeros, pode-se afirmar que o mecanismo apresentado pela Equação (27) é conservado após a copolimerização [42, 43].

Analisando o voltamograma do Poli(S-DIB) 9 verifica-se a presença do pico $P_{Red\ 3}$ aos -2,13 V, pico este que não se tinha verificado na análise do S_8 . Com base na bibliografia consultada, para a análise destes resultados, aponta-se para a existência deste pico, mas para temperaturas abaixo dos 0 °C, muito próximo do potencial que aqui foi identificado, estando associado aos mecanismos expressos pelo modelo da Equação (31), mas mais precisamente a redução do S_8^{2-} a S_8^{4-} como expressa a Equação (21), seguido do mecanismo da Equação (32). É referido ainda que a existência do pico $P_{Red\ 3}$ sobrepõe-se ao $P_{Red\ 2}$, o que leva ao seu desaparecimento, o que aqui também se verifica [42, 43].



A existência deste pico, nesta análise à temperatura de 25 °C, poderia ser justificada pela reticulação química feita pelo DIB, que mantém por mais tempo as cadeias S_8 lineares durante a redução no potencial aplicado. Mas se tal fosse verdade este pico teria de ser verificado em todos os outros copolímeros. Porém, o copolímero Poli(S-DIB) 9 apresentou no fim da sua síntese, características diferentes do Poli(S-DIB) 11, sendo este último uma repetição da síntese do Poli(S-DIB) 9 onde o pico $P_{Red\ 3}$ não foi detetado [42, 43].

Nestas análises foi considerada a existência do pico $P_{Ox\ 3}$, que aqui aparece pouco pronunciado mas é identificável, ao contrário das análises ao S_8 . Segundo a bibliografia, este pico é mais relevante para temperaturas abaixo da que foi usada para testar os copolímeros. Sem se saber a sua proveniência é apontado a possibilidade de resultar da oxidação de um produto de decomposição do S_8^{4-} [42, 43].

Por último o pico $P_{Ox\ 2}$ foi verificado nas análises feitas ao S_8 aos -0,33 V, mas nos copolímeros verificou-se entre os -0,19 V e os -0,05 V. Nas mesmas fontes bibliográficas existe a referência ao deslocamento deste pico para potenciais mais positivos com a diminuição da temperatura. Durante este deslocamento assiste-se à alteração de predominância do mecanismo eletroquímico, sendo que 50 °C dominam os mecanismos expostos pelas equações (28) e (29). A -50 °C domina o mecanismo exposto na Equação (20) e dos 0 °C aos -25 °C verificam-se os dois mecanismos. Com base no potencial registado e como as espécies S_8^{2-} e S_4^- são formadas em processos de redução, é possível estarmos perante a oxidação destas duas espécies [42, 43].

Pode-se afirmar que no caso do Poli(S-DIB) 9, 10 e 11, verifica-se a perda de atividade eletroquímica entre ciclos, o que se justifica uma vez mais pela possibilidade de dissolução do copolímero no eletrólito. As pastas contendo agente RAFT também mantiveram os principais mecanismos eletroquímicos semelhantes aos demonstrados pelo enxofre molecular e às pastas contendo somente Poli(S-DIB) com 10 % de DIB como é o caso do Poli(S-DIB) 6.

Durante a realização destes testes, e outros a que se procedeu, verifica-se, na sua maioria, a formação de uma corrente de tons avermelhados que se precipitava do centro do eléctrodo para o fundo da célula eletroquímica e que acabava por desaparecer, como é demonstrado na Figura 5.35.

É referido que aniões polissulfetos (S_x^{2-}) têm a capacidade de expressar tonalidades diferentes quando dissolvidos em solventes capazes de doar eletrões (*EDP-Solvent – electron pair donor solvent*), como é o caso do DMSO ou do DMF. Na tentativa de justificar este fenómeno deparamo-nos mais uma vez com a complexidade de estudar o enxofre e seus compostos. Com base na bibliografia consultada, este material que se precipita do eléctrodo com uma tonalidade vermelha será indicativo da formação do polissulfeto S_8^{2-} [12, 45].

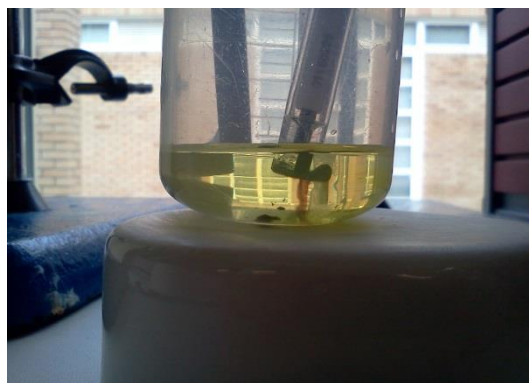


Figura 5.35: Formação de polissulfeto S_8^{2-} em DMF (*EDP-Solvent*) apresentando uma tonalidade vermelha proveniente do WE aquando dos testes dos copolímeros Poli(S-DIB) por meio de voltametria cíclica com uma janela eletroquímica de 0,5 V a -2,5 V com uma velocidade de varrimento $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a 25°C .

5.9. Propriedades eletroquímicas dos copolímeros à base de S_8 sintetizados com diferentes quantidades de reagentes (S-DIB) em DMF e TBAB

Os testes que se seguiram tiveram por objetivo compreender de que forma as propriedades eletroquímicas dos copolímeros são mantidas com o aumento da quantidade de DIB que era incorporado no copolímero. Os testes de voltametria cíclica foram realizados sob as mesmas condições que os testes anteriores. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.36 onde é feita a agregação dos dados resultantes dos 1.º ciclos referente aos cinco copolímeros sintetizados e dos 2.º ciclos na Figura 5.37. Os voltamogramas individuais de cada análise encontram-se no Anexo VI, Figura A.3. Na Tabela 5.2 são apresentados os potenciais redução-oxidação para o 1.º ciclo de cada um dos copolímeros.

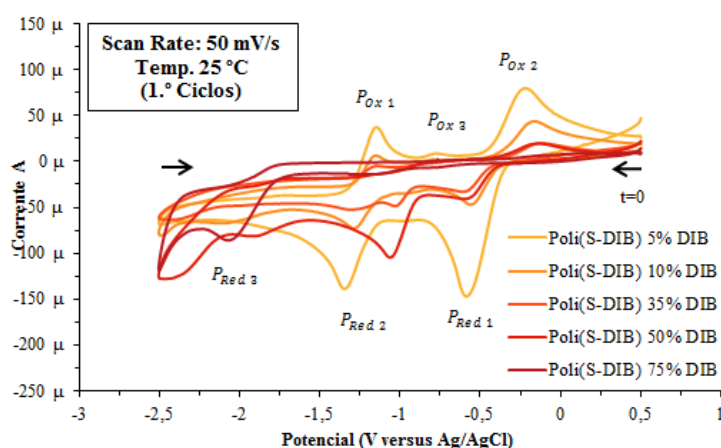


Figura 5.36: Voltamogramas cíclicos em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a 25°C referentes ao 1.º ciclo dos copolímeros Poli(S-DIB) 5 % DIB; Poli(S-DIB) 10 % DIB; Poli(S-DIB) 35 % DIB; Poli(S-DIB) 50 % DIB; Poli(S-DIB) 75 % DIB.

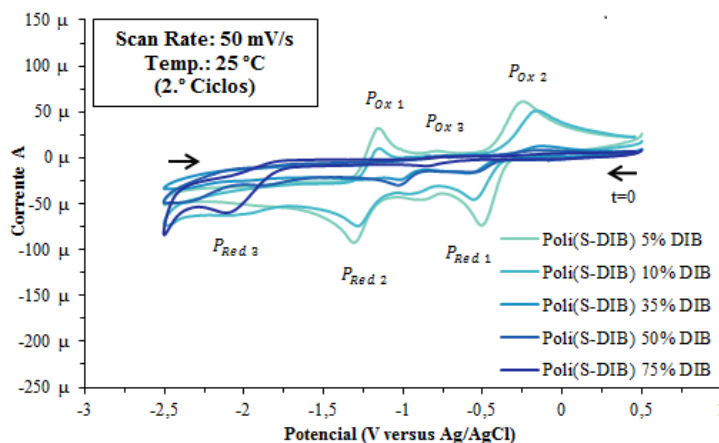


Figura 5.37: Voltamogramas cíclicos em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ referentes ao 1.º ciclo dos copolímeros Poli(S-DIB) 5 % DIB, Poli(S-DIB) 10 % DIB, Poli(S-DIB) 35 % DIB, Poli(S-DIB) 50 % DIB; Poli(S-DIB) 75 % DIB.

Observando ambas as figuras verifica-se que as propriedades eletroquímicas entre ciclos vão-se reduzindo e os picos apresentam menores intensidades de corrente. Em paralelo, a área ativa entre as correntes anódicas e catódicas vai sendo mais diminuta, como já se tinha verificado anteriormente. Por outro lado, verifica-se que quanto maior for a incorporação de DIB no copolímero, maior é a perda de mecanismos eletroquímicos impostos pelo enxofre. Isto pode não estar somente relacionado com a percentagem de enxofre que o copolímero contém mas também com tempo de reação necessário até que se verifique a copolimerização, sendo nestes casos verificadas reações de 4 minutos para o caso do Poli(S-DIB) 5 % DIB e até aos 21 minutos para o Poli(S-DIB) 75 % DIB.

Tabela 5.2: Potenciais de redução-oxidação referentes ao 1.º ciclo do S_8 e copolímeros - Poli(S-DIB) 5 % DIB; Poli(S-DIB) 10 % DIB; Poli(S-DIB) 35 % DIB; Poli(S-DIB) 50 % DIB; Poli(S-DIB) 75 % DIB.

| Material | Potenciais de redução (V) | | | Potenciais de oxidação (V) | | |
|----------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|
| | $P_{\text{Red } 1}$ | $P_{\text{Red } 2}$ | $P_{\text{Red } 3}$ | $P_{\text{Ox } 1}$ | $P_{\text{Ox } 2}$ | $P_{\text{Ox } 3}$ |
| Enxofre | -0,54 | -1,32 | - | -1,14 | -0,33 | - |
| Poli(S-DIB) 5 % DIB | -0,59 | -1,35 | - | -1,10 | -0,21 | -0,77 |
| Poli(S-DIB) 10 % DIB | -0,56 | -1,29 | -2,12 | -1,15 | -0,16 | -0,53 |
| Poli(S-DIB) 35 % DIB | -0,61 | -1,31/-1,06 | - | -1,03 | -0,11 | - |
| Poli(S-DIB) 50 % DIB | -0,60 | -1,06 | -1,92 | - | -0,14 | - |
| Poli(S-DIB) 75 % DIB | - | -1,15 | -2,07 | - | - | - |

Analisados os picos de redução verifica-se que o pico $P_{\text{Red } 1}$ apresenta um potencial muito próximo do enxofre e é expresso pela Equação (30). Verifica-se a redução do S_8 linear a S_8^{2-} seguido da sua clivagem a tetraenxofre (S_4^-), como é

demonstrado na Equação (24). Observa-se que este pico apresenta um ligeiro desfasamento para potenciais negativos à medida que a quantidade de enxofre diminui nos copolímeros. Da mesma forma observa-se que a intensidade de corrente deste pico tende a decrescer até desaparecer no Poli(S-DIB) 75 % DIB.

No que concerne ao pico $P_{Red\ 2}$, verifica-se que este esteve presente em todos os copolímeros, mesmo no Poli(S-DIB) 75 % DIB onde é possível identificar uma ligeira bossa relativa a este pico. Pode-se ainda acrescentar que este pico tende a ser menos pronunciado nos copolímeros. Devido ao potencial verificado, parece ser reversível e tem na mesma como par o pico $P_{Ox\ 1}$, associado ao mecanismo apresentado na Equação (27). Devido à reversibilidade deste pico, a sua diminuição acarreta a diminuição do pico $P_{Ox\ 1}$. Contudo, este foi identificado no Poli(S-DIB) 75 % DIB de forma muito diminuta, mas o pico $P_{Ox\ 1}$ não. Ainda em relação a este pico, verificou-se o seu desdobramento, com um pico observado aos -1,06 V e outro aos -1,31 V. Com base na bibliografia, não existe a indicação de neste potencial ocorrer outro mecanismo. Os resultados obtidos podem dever-se à espessura da pasta na superfície do eléctrodo dado que, como se observa no 2.º ciclo, na Figura 5.37, este desfasamento é menos significativo.

No que diz respeito ao pico $P_{Red\ 3}$, este foi identificado no Poli Poli(S-DIB) 10 % DIB, Poli(S-DIB) 35 % DIB e Poli(S-DIB) 75 % DIB, sendo que neste último é o mecanismo predominante. Como verificado anteriormente, este pico deve-se à redução do S_8^{2-} a S_8^{4-} .

Analisando o pico $P_{Ox\ 2}$, este tem tendência a desaparecer com a diminuição do enxofre contido no copolímero até desaparecer por completo, como se verificou no Poli(S-DIB) 75 % DIB, e a sofrer um deslocamento para potenciais positivos. Este facto poderá ser devido à presença diminuta das espécies S_8^{2-} e S_4^- , levando a que não se verifique a reestruturação das cadeias lineares de S_8 . Em relação ao deslocamento verificado deste pico, pode referir-se a reorganização das cadeias de enxofre S_8 lineares via S_8^{2-} nos copolímeros de menor teor de enxofre e por S_4 para os que apresentam maior conteúdo de enxofre.

Por último, o pico $P_{Ox\ 3}$ só foi identificável nos dois copolímeros com maior conteúdo de enxofre, estando possivelmente associado à oxidação de um produto de decomposição do S_8^{4-} , como foi anteriormente referenciado.

No que diz respeito à análise das propriedades eletroquímicas de filmes compostos por estes copolímeros, foi considerado um filme de Poli(S-DIB) 75 % DIB (Figura 5.13) aplicado no elétrodo de aço de 4 mm e submetido ao eletrólito de 0,1 M de TBAB e DMF. O voltamograma obtido é apresentado na Figura 5.38, usando um varrimento de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para uma janela eletroquímica de 0,5 V a -2,5 V.

Mais uma vez, verificou-se que a atividade eletroquímica é quase inexistente quando se aplicam filmes sobre a área de trabalho do elétrodo, tal como se apurou para o filme de Poli(S-DIB) 35 % DIB em eletrólito aquoso de ácido perclórico. Curiosamente, este voltamograma apresenta um ligeiro declive que não foi registado no teste anterior nas mesmas condições.

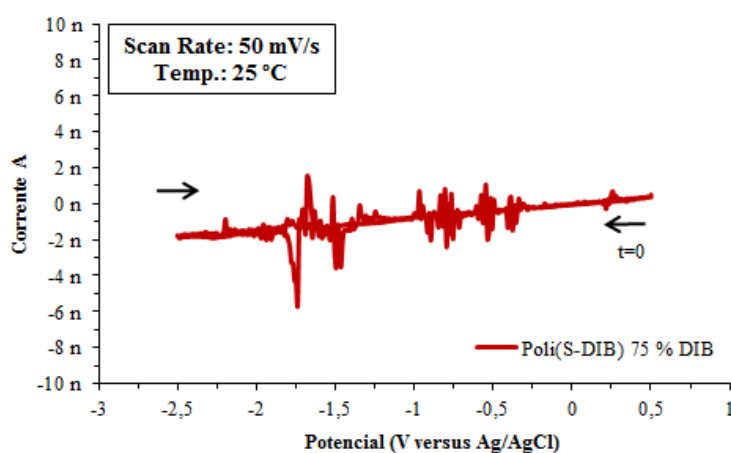


Figura 5.38: Voltamograma cíclico em eletrólito de 0,1 M de TBAB em DMF com varrimento a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de aço (WE) a 25 °C com aplicação direta de filme de Poli(S-DIB) 75 % DIB.

5.10. Propriedades eletroquímicas dos copolímeros sintetizados por CRP via RAFT em DMF e TBAB

Foi demonstrado nos testes realizados com Poli(S-DIB) 10 e Poli(S-DIB) 12 que as sínteses com agente RAFT mantêm as propriedades eletroquímicas do enxofre. Questionou-se se estes materiais manteriam o mesmo comportamento eletroquímico independentemente do tempo de reação e da fração mássica de agente RAFT incorporado. Com o intento de averiguar se tal comportamento era observável, foram realizadas análises por voltametria cíclica a cada amostra retida nos *samplings* aos copolímeros Poli(S-DIB) $1/_{25}$ RAFT, Poli(S-DIB) $1/_{50}$ RAFT e Poli(S-DIB) $1/_{100}$ RAFT.

- **Poli(S-DIB) $1/25$ RAFT**

Na Figura 5.39 e Figura 5.40 são apresentados os voltamogramas para Poli(S-DIB) $1/25$ RAFT separados por ciclos e reunindo os voltamogramas das seis amostras. Na Tabela 5.3 são apresentados os potenciais de redução-oxidação obtidos para o primeiro ciclo e para cada amostra.

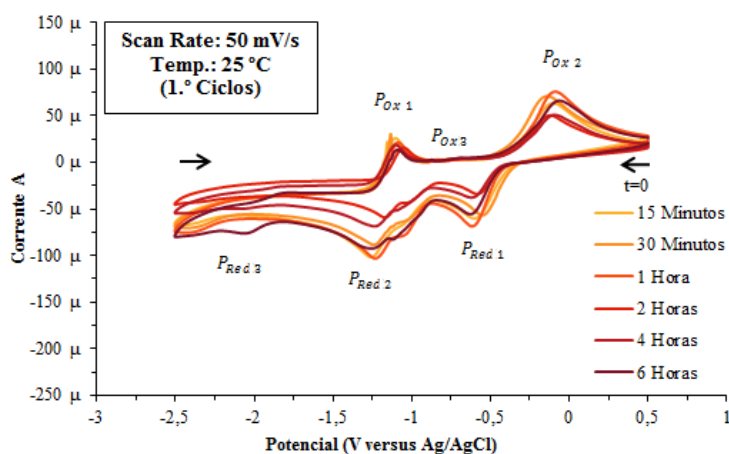


Figura 5.39: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $1/25$ RAFT em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o 1.º ciclo referentes a cada *sampling* realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas.

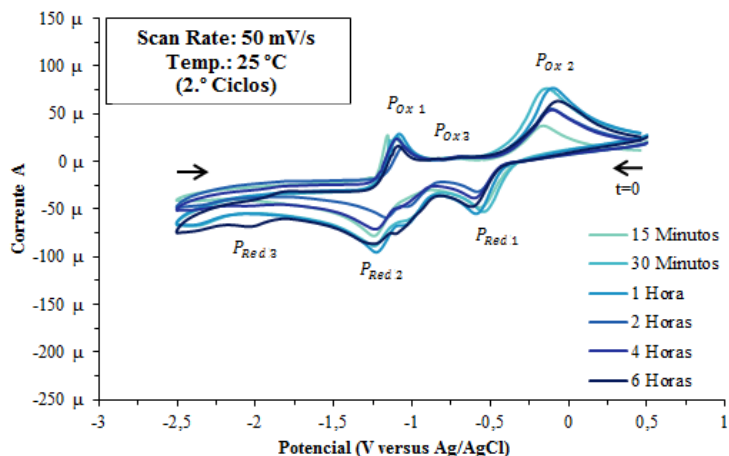


Figura 5.40: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $1/25$ RAFT em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o 2.º ciclo referentes a cada *sampling* realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas.

Tal como foi verificado para o Poli(S-DIB) 10 %, é possível identificar, na maioria das análises, os cinco picos de redução-oxidação. Pode-se observar, pelos voltamogramas, que existe uma tendência para as propriedades eletroquímicas evoluírem com o tempo de polimerização. Para este caso em concreto, poder-se-ia referir que ao fim de 1 hora o copolímero apresentaria um perfil onde as propriedades eletroquímicas são mais evidentes e que daí em diante estas tendem a diminuir. No caso

particular do voltamograma para o *sampling* das 6 horas, verifica-se a existência do pico $P_{Red\ 3}$ associado à formação do S_8^{4-} e produtos. Pode-se ainda referir que a perturbação verificada no pico $P_{Red\ 2}$, interfere com a reversibilidade do mecanismo expresso pelos picos $P_{Red\ 2}/P_{Ox\ 1}$ e devido a isso o pico $P_{Ox\ 1}$ aparece menor.

Com base nos potenciais pode-se afirmar que o $P_{Red\ 1}$ tende a desviar-se para potenciais negativos já os picos $P_{Ox\ 1}$ e $P_{Ox\ 2}$ apresentam tendência para se desviarem para potenciais positivos com o decorrer do tempo de reação.

Tabela 5.3: Potenciais de redução-oxidação referentes ao 1.º ciclo do S_8 e dos vários *samplings* realizado ao copolímeros Poli(S-DIB) $^{1/25}$ RAFT.

| Tempo da amostra | Potenciais de redução (V) | | | Potenciais de oxidação (V) | | |
|-------------------|---------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-------------|-------------|
| | $P_{Red\ 1}$ | $P_{Red\ 2}$ | $P_{Red\ 3}$ | $P_{Ox\ 1}$ | $P_{Ox\ 2}$ | $P_{Ox\ 3}$ |
| Enxofre | -0,54 | -1,32 | - | -1,14 | -0,33 | - |
| 15 Minutos | -0,60 | -1,26 | - | -1,11 | -0,10 | -0,72 |
| 30 Minutos | -0,55 | -1,24 | - | -1,10 | -0,14 | -0,82 |
| 1 Hora | -0,62 | -1,23 | - | -1,09 | -0,09 | -0,84 |
| 2 Horas | -0,59 | -1,17 | - | -1,05 | -0,12 | - |
| 4 Horas | -0,62 | -1,24 | - | -1,10 | -0,09 | -0,69 |
| 6 Horas | -0,63 | -1,26 | -2,06 | -1,09 | -0,06 | -0,87 |

- **Poli(S-DIB) $^{1/50}$ RAFT**

Nas Figura 5.41 e Figura 5.42 são apresentados os voltamogramas das amostras do Poli(S-DIB) $^{1/50}$ RAFT e na Tabela 5.4 os potenciais de redução-oxidação. Mais uma vez se verifica a existência de um momento ótimo em que o copolímero expressa as suas propriedades eletroquímicas com mais intensidade. Neste caso, esse momento corresponderia aos instantes 30 minutos a 1 hora, uma vez que as intensidades de corrente são muito próximas uma da outra.

Os mesmos picos de oxidação e redução são mantidos, tal como a mesma tendência nos desvios dos potenciais. Neste voltamograma, verificaram-se também intensidades de corrente de redução bastante mais elevadas comparativamente com os restantes copolímeros RAFT e o desdobramento do pico $P_{Red\ 2}$ não foi aqui verificado nem o pico $P_{Red\ 3}$.

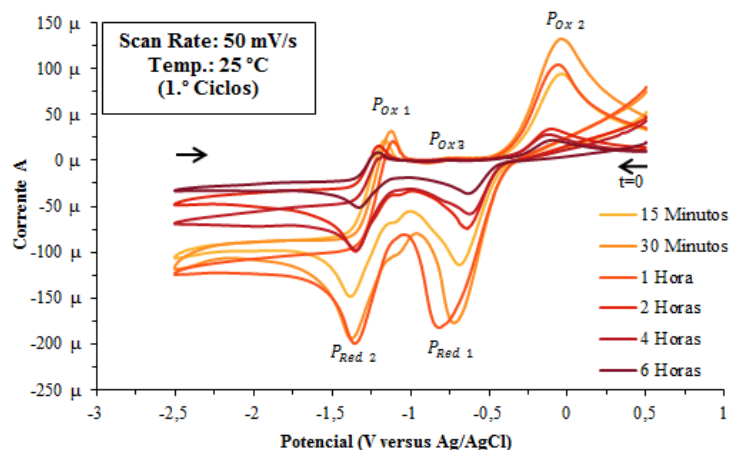


Figura 5.41: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o 1.º ciclo referentes do a cada *sampling* realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas.

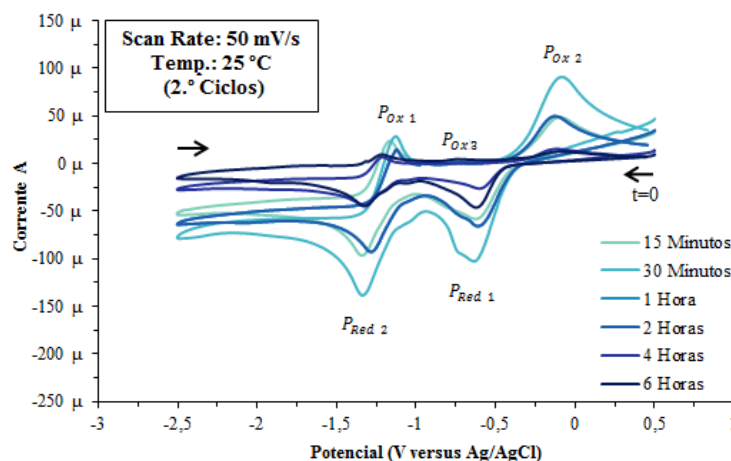


Figura 5.42: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT em DMF e 0,1 M de TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o 2.º ciclo referentes do a cada *sampling* realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas.

Tabela 5.4: Potenciais de redução-oxidação referentes ao 1.º ciclo do S_8 e dos vários *samplings* realizado ao copolímeros Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT.

| Tempo da amostra | Potenciais de redução (V) | | | Potenciais de oxidação (V) | | |
|-------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|
| | $P_{\text{Red 1}}$ | $P_{\text{Red 2}}$ | $P_{\text{Red 3}}$ | $P_{\text{Ox 1}}$ | $P_{\text{Ox 2}}$ | $P_{\text{Ox 3}}$ |
| Enxofre | -0,54 | -1,32 | - | -1,14 | -0,33 | - |
| 15 Minutos | -0,69 | -1,39 | - | -1,18 | -0,03 | -0,69 |
| 30 Minutos | -0,73 | -1,38 | - | -1,14 | -0,04 | -0,76 |
| 1 Hora | -0,82 | -1,36 | - | -1,11 | -0,06 | -0,72 |
| 2 Horas | -0,64 | -1,35 | - | -1,19 | -0,10 | -0,78 |
| 4 Horas | -0,63 | -1,35 | - | -1,18 | -0,12 | -0,75 |
| 6 Horas | -0,64 | -1,33 | - | -1,20 | -0,09 | -0,78 |

- **Poli(S-DIB) $1/100$ RAFT**

Nas Figura 5.43 e Figura 5.44 são apresentados os voltamogramas para o Poli(S-DIB) $1/100$ RAFT e na Tabela 5.5 os potenciais redução-oxidação. Nesta situação a análise das 6 horas desenvolveu o pico $P_{Red\ 3}$. É ainda possível referir que sempre que o pico de redução $P_{Red\ 3}$ surge, o pico de oxidação $P_{Ox\ 2}$ surge com intensidades de corrente significativas. O mesmo verificou-se com o Poli(S-DIB) $1/100$ RAFT

Poder-se-ia apontar que para esta quantidade de RAFT o tempo ideal de reação é de 2 a 4 horas, de forma a conservar as propriedades eletroquímicas. Nesta situação foi ainda verificada o desdobramento do pico $P_{Red\ 2}$ e os desvios dos potenciais foram mantidos.

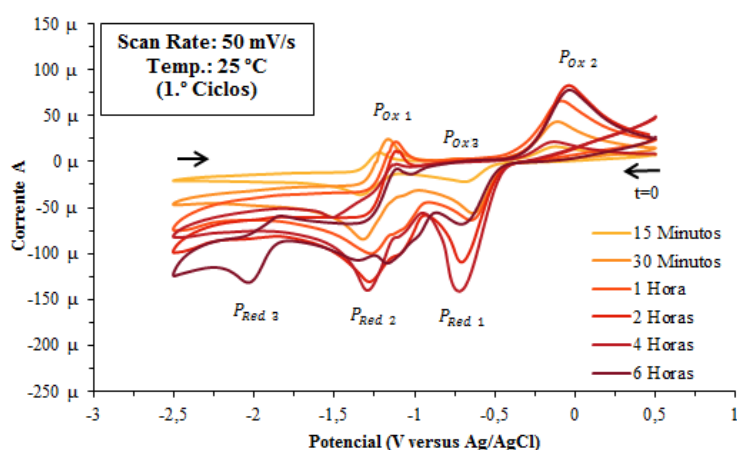


Figura 5.43: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $1/100$ RAFT em DMF e 0,1 M TBAB com varrimento de potencial a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a 25 °C para o 1.º ciclo referentes do a cada *sampling* realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora, 2 horas, 4 horas; 6 horas.

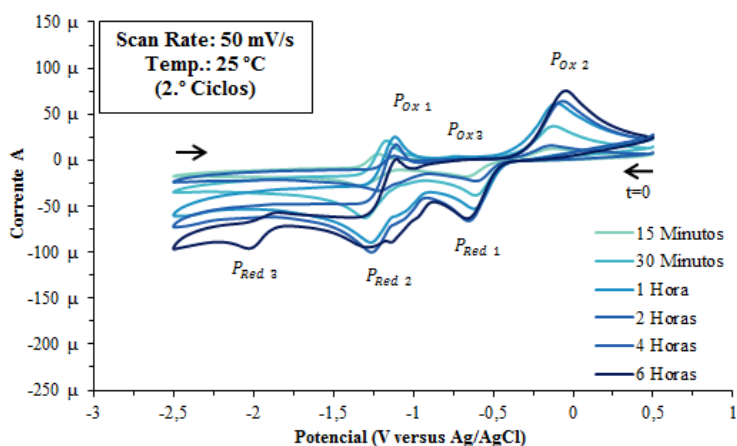


Figura 5.44: Voltamogramas cíclicos obtidos para o Poli(S-DIB) $1/100$ RAFT em DMF e 0,1 M TBAB com varrimento de potencial a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a 25 °C para o 2.º ciclo referentes do a cada *sampling* realizado aos instantes - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora, 2 horas, 4 horas; 6 horas.

Tabela 5.5: Potenciais de redução-oxidação referentes ao 1.º ciclo do S₈ e dos vários *samplings* realizados ao copolímeros Poli(S-DIB)^{1/100} RAFT.

| Tempo da amostra | Potenciais de redução (V) | | | Potenciais de oxidação (V) | | |
|-------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|
| | P _{Red 1} | P _{Red 2} | P _{Red 3} | P _{Ox 1} | P _{Ox 2} | P _{Ox 3} |
| Enxofre | -0,54 | -1,32 | - | -1,14 | -0,33 | - |
| 15 Minutos | -0,69 | -1,34 | - | -1,22 | -0,13 | 0,77 |
| 30 Minutos | -0,64 | -1,32 | - | -1,17 | -0,12 | -0,75 |
| 1 Hora | -0,65 | -1,27 | - | -1,11 | -0,08 | - |
| 2 Horas | -0,71 | -1,28 | - | -1,12 | -0,04 | - |
| 4 Horas | -0,72 | -1,30 | - | -1,12 | -0,14 | - |
| 6 Horas | -0,71 | -1,17/-1,35 | -2,04 | -1,03 | -0,03 | - |

5.11. Comportamento eletroquímico do Poli(S-DIB) na presença do sulfeto de lítio (Li₂S)

Para finalizar as análises por voltametria cíclica foi submetido o produto Poli(S-DIB) 10 % a um eletrólito de 0,1 M de TBAB aditivado com sulfeto de lítio (Li₂S). A utilização de Li₂S tenta explorar a possível redução-oxidação do copolímero, por via do processo expresso pelas equações (1) e (2), uma vez que o catião Li⁺ era introduzido no sistema eletroquímico acompanhado com uma subespécie do copolímero (S²⁻).

Os primeiros testes consistiram em analisar o eletrólito contendo o Li₂S e perceber que mecanismos eletroquímicos este apresenta. Este eletrólito foi composto por 0,1 M de TBAB em DMF (20 mL de volume) aditivado com 20 mM de Li₂S. Este sulfeto de lítio não apresentou boa dissolução em DMF, atribuindo uma turvação à solução como se pode observar pela Figura 5.47.

Foram utilizados os elétrodos de Ag/AgCl, e os elétrodos de platina e de carbono vítreo da *Metrohm* como RE, CE e WE respetivamente. Foi aplicada uma janela eletroquímica de -2,5 V a 2,5 V, percorrida com uma velocidade de varrimento de 50 mV·s⁻¹ a 25 °C, tendo sido obtido o voltamograma apresentado na Figura 5.45 a).

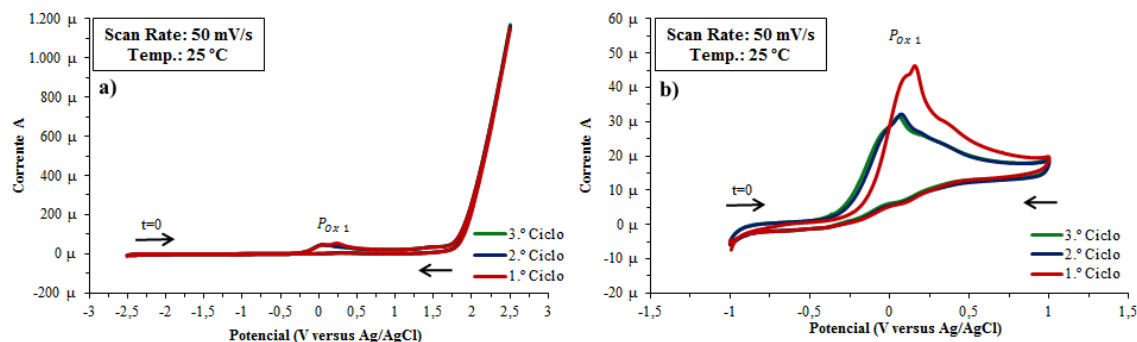


Figura 5.45: Voltamogramas cíclicos com varrimento de potencial de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante três ciclos utilizando eletrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ao eletrólito de $0,1 \text{ M}$ de TBAB em DMF aditivado com 20 mM de Li_2S - a) com uma janela eletroquímica de $-2,5 \text{ V}$ a $2,5 \text{ V}$; b) com uma janela eletroquímica de -1 V a 1 V .

Neste voltamograma verificou-se apenas a existência de um pico de oxidação ($\text{P}_{\text{Ox } 1}$) aos $0,24 \text{ V}$. Para potenciais entre $1,5 \text{ V}$ e $2,5 \text{ V}$, o voltamograma apresenta correntes crescentes. Para melhor analisar a existência deste pico, foi realizado um segundo teste à mesma solução após agitação, entre os potenciais de -1 V e 1 V , onde se registou o mesmo pico de oxidação mas ao potencial de $0,16 \text{ V}$, como se pode observar na Figura 5.45 b).

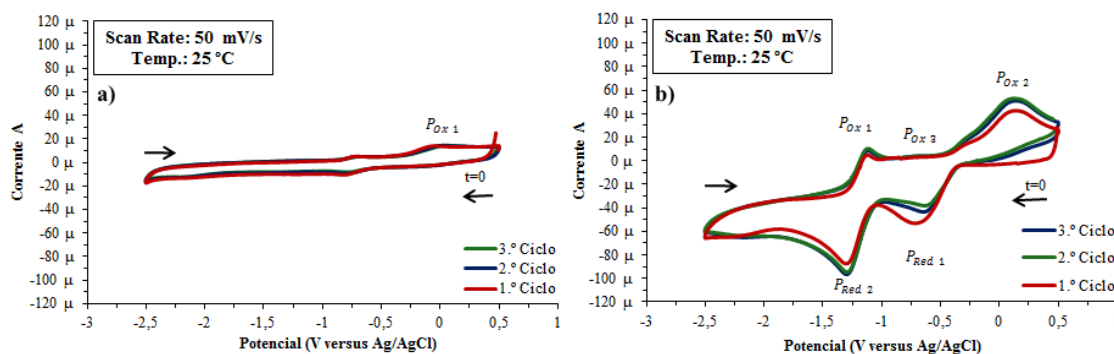


Figura 5.46: Voltamogramas cíclicos com varrimento de potencial de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $0,5 \text{ V}$ e $-2,5 \text{ V}$ durante três ciclos utilizando eletrodo de carbono vítreo (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ao eletrólito de $0,1 \text{ M}$ de TBAB em DMF aditivado com 20 mM de Li_2S - a) sem copolímero; b) com aplicação de pasta contendo o copolímero Poli(S-DIB) $10 \text{ } \%$ DIB.

Com base na Figura 5.46 pode-se afirmar que a presença do sulfeto de lítio não introduziu picos no voltamograma cíclico do Poli(S-DIB) $10 \text{ } \%$ DIB. São observados os cinco picos de redução-oxidação mais comuns para estes materiais considerando o 1.º ciclo. Os picos de redução $\text{P}_{\text{Red } 1}$ e $\text{P}_{\text{Red } 2}$ surgiram aos $-0,71 \text{ V}$ e $-1,31 \text{ V}$. Já os picos de oxidação $\text{P}_{\text{Ox } 1}$, $\text{P}_{\text{Ox } 2}$ e $\text{P}_{\text{Ox } 3}$ surgiram aos $-1,12 \text{ V}$, $0,14 \text{ V}$ e $-0,86 \text{ V}$. Contudo, a maior diferença nesta análise reside no potencial do $\text{P}_{\text{Ox } 2}$ que foi deslocado para potenciais positivos, o que não se verificava em eletrólitos sem o Li_2S . Com base nestes resultados pode-se afirmar que os mecanismos apontados para a redução-oxidação deste copolímero, mesmo na presença do Li_2S , são mantidos.

Durante a realização do teste de análise ao copolímero verificou-se a formação de uma névoa azul vinda do eletrodo de trabalho como se pode observar pela Figura 5.48. Segundo a bibliografia, a coloração azul em soluções contendo enxofre são devidas ao radical S_3^- [12, 45, 46]. No entanto, sem um técnica auxiliar, é difícil associar este fenómeno a um processo eletroquímico do copolímero ou ao Li_2S do eletrólito.

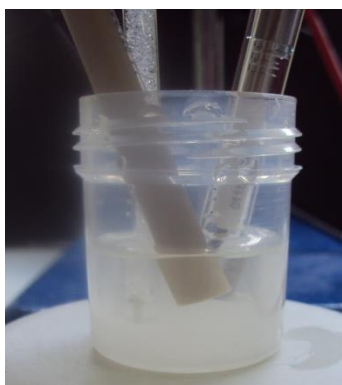


Figura 5.47: Análise CV eletrólito composto por 20 mM de Li_2S , 0,1 M de TBAB em DMF.

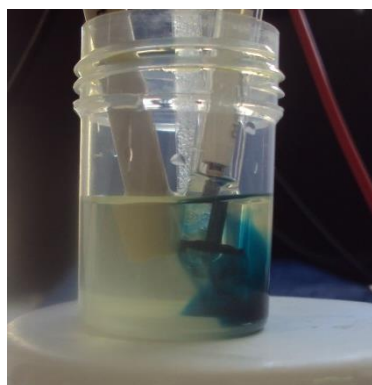


Figura 5.48: Análise ao Poli(S-DIB) em eletrólito composto por 20 mM de Li_2S , 0,1 M de TBAB em DMF com formação de névoa azul do WE.

5.12. Conclusões

Recorrendo ao par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} foi possível estabelecer um sistema estável e seguro para a realização dos testes de voltametria cíclica ao enxofre e copolímeros, como era pretendido. A utilização dos eletrodos de carbono grafítico permitiu obter resultados positivos para a análise do par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} . Já a utilização do eletrodo de carbono vítreo veio melhorar as condições de análise em todos os aspetos considerados.

A análise CV dos copolímeros em eletrólito aquoso de $HClO_4$ mostrou-se reprodutível e foi de encontro com o que tinha sido observado no trabalho anterior. Pode-se afirmar, uma vez mais, que os copolímeros são electroquimicamente estáveis em soluções aquosas. Todavia este método de análise não é favorável para avaliar o comportamento eletroquímico do enxofre nem dos copolímeros.

Utilizando o solvente orgânico DMF com tiosulfato de amónio e fluoreto de amónio foi possível rever alguns do mecanismos de redução-oxidação do enxofre elementar. Nestas condições foi possível apontar dois picos de redução e um de oxidação. Porém, o eletrólito com brometo de lítio não permitiu chegar às mesmas observações.

O eletrólito composto por DMF e TBAB permitiu evoluir de forma positiva na análise das propriedades eletroquímicas do enxofre e dos copolímeros. Na avaliação das propriedades eletroquímica do enxofre foi possível reproduzir os resultados já reportados na bibliografia, tendo sido registado dois picos de oxidação e dois picos de redução para as condições aqui testadas. Esta análise permitiu criar assim um sistema de comparação para as propriedades eletroquímicas dos copolímeros.

Observou-se na maioria das análises aos copolímeros que estes preservam, de forma geral, as propriedades do enxofre elementar. Nestes testes foram identificados dois a três picos de redução e três picos de oxidação que foram possíveis de explicar com base na bibliografia. Isto permite usar os copolímeros como material electroquimicamente ativo e processável, com interesse para aplicações energéticas nomeadamente em cátodos de baterias.

Tal como seria espectável a proporção S-DIB tem impacto direto nas propriedades eletroquímicas dos copolímeros. Copolímeros com maior conteúdo em enxofre demonstram fortemente as propriedades eletroquímicas do enxofre como foi observado nos copolímeros com 5% e 10% DIB. Situa-se neste intervalo um equilíbrio ótimo entre a processabilidade do copolímero e as propriedades eletroquímicas do enxofre. Nos copolímeros, com 35% e 50% as propriedades eletroquímicas atribuídas pelo enxofre começam a enfraquecer, sendo quase inexistentes no copolímero com 75% DIB. Para percentagens superiores 50% de DIB as propriedades físicas e eletroquímicas do copolímero começam a ficar comprometidas.

No que diz respeito às análises CV dos copolímeros sintetizados por CRP-RAFT onde o tempo de reação foi prolongado por várias horas, pode-se afirmar que é possível identificar um instante ótimo entre o tempo de polimerização e a intensidade das propriedades eletroquímicas atribuídas pelo enxofre. Todavia, o impacto do prolongamento do tempo de reação não é tão significativo que inviabilize a utilização dos copolímeros com mais tempo de reação, quando se tem intenção de explorar as propriedades eletroquímicas do enxofre. Isto é substancialmente positivo pelo facto de se poder controlar a polimerização, possibilitando a realização de outras alterações aos copolímeros sem que exista perda substancial das propriedades eletroquímicas do enxofre polimerizado.

Com a análise do comportamento eletroquímico dos copolímeros na presença de Li_2S no mesmo eletrólito, pode-se afirmar que este não afetou as propriedades do copolímero. Isto poderá ser devido ao efeito “plastificante” dos organossulfetos, o que pode ser significativo, uma vez que os sulfetos e polissulfetos insolúveis são apontados como um dos fatores para a redução do desempenho das baterias de Li-S.

Por último, as duas análises realizadas aos filmes de Poli(S-DIB) em eletrólito aquoso e orgânico permitiu concluir que estes polímeros apresentam reduzida condutividade, tal como o enxofre elementar, que tem uma elevada resistividade elétrica intrínseca. Em situações em que se pretende utilizar estes copolímeros e que seja necessário aumentar a condutividade é necessário recorrer a materiais como carbono condutor para aumentar o seu desempenho.

Capítulo 6

Estudo de Aplicações Integrando Copolímeros com Elevado Teor de Enxofre

No presente capítulo são apresentadas as atividades experimentais levadas a cabo com intuito de explorar as propriedades eletroquímicas dos copolímeros Poli(S-DIB). Dois desses experimentos consistiram na utilização dos copolímeros como cátodos, aplicação para a qual este material foi desenvolvido e apresenta elevado potencial.

A primeira experiência consistiu na integração dos copolímeros sintetizados em cátodos para células eletroquímicas, na presença de ânodos de lítio metálico. Estes testes consistiram na comparação da atividade eletroquímica entre o Poli(S-DIB) 10 % DIB, Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT e S_8 .

Seguidamente foram realizados ensaios com intuito de perceber se estes materiais teriam a possibilidade de exercer atividade eletroquímica quando usados em cátodos de células solares sensibilizadas por corante (DSC - *Dye-Sensitized Solar Cells*). Estes testes tiveram ainda em conta a integração de PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) sulfonato de poliestireno) na elaboração dos cátodos.

Por último, foram testadas as propriedades óticas destes materiais na região do infravermelho (IV). Estes testes consistiram, numa fase inicial, em análises por FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) e posteriormente na produção de uma lente completamente constituída por este copolímero.

6.1. Integração de copolímeros com elevado teor de enxofre em cátodos de baterias Li-S

Como foi demonstrado no enquadramento deste trabalho, os materiais poliméricos sintetizados contendo elevados teores de enxofre têm como objetivo fundamental explorar o potencial eletroquímico do S_8 e da sua elevada capacidade específica quando utilizados em cátodos de baterias de Li-S. Mas devido às dificuldades de processamento do enxofre, e da sua elevada resistividade elétrica torna-se necessário

a síntese de materiais com elevado conteúdo de enxofre e com melhores propriedades condutoras como é o caso do Poli(S-DIB).

Com intuito de demonstrar que os materiais sintetizados podiam ser utilizados em cátodos de baterias, foi necessário, numa fase inicial perceber qual o funcionamento de uma célula eletroquímica/bateria; entender quais os componentes chave e de que forma estes podiam ser reproduzidos com os materiais e reagentes disponíveis.

Para adquirir tal conhecimento foi realizada a desmontagem de uma bateria do tipo botão Modelo CR2032 composta por Li-MnO₂ (Lítio/Dióxido de manganés também denominada de “CR”) de 3 V e 210 mA·h pertencente à classe das baterias primárias [47, 48]. Este mesmo modelo de bateria foi utilizado nos testes eletroquímicos integrando o Poli(S-DIB) como cátodo de acordo com a bibliografia [1].

A desmontagem desta bateria é apresentada na Figura 6.1 onde são assinalados os principais componentes como o cátodo composto por lítio metálico, o ânodo formado por dióxido de manganés, a membrana separadora ânodo/cátodo e o coletor de corrente. O eletrólito habitualmente utilizado com este género de cátodo é o lítio perclorato (LiClO₄) em carbonato de propileno (PC - CH₃C₂H₃O₂CO) e dimetoxietano (DME - C₄H₁₀O₂) [1, 12, 47].

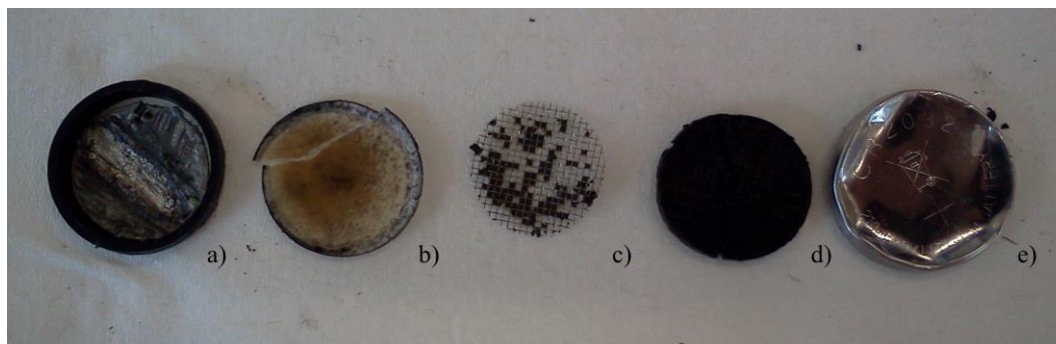


Figura 6.1: Bateria CR2032 de lítio com 3 V e 210 mA·h, desmontada expondo-se os seus componentes - a) terminal negativo contendo lítio como ânodo (oxidado ao ar); b) membrana separadora porosa ânodo/cátodo (polipropileno (PP) ou polietileno (PE)); c) grade de metal como coletor de corrente, d) *pellet* de dióxido de manganés como cátodo; e) invólucro de metálico (danificado com a abertura da bateria).

6.1.1. Preparação dos constituintes das células eletroquímicas

O objetivo destes experimentos consistia na obtenção de uma demonstração, por meio de efeito visual, e mensurável da aplicação dos copolímeros sintetizados em cátodos de células eletroquímicas na presença de lítio metálico, tendo sido imposto a

ativação de um LED e medição nos terminais da célula eletroquímica da sua corrente e tensão.

- **Sistema coletor de corrente**

O sistema coletor de corrente utilizado e que funcionou com suporte estrutural de toda a célula foram duas lamelas de vidro TFO de 3 mm de espessura de $8 \Omega/\text{sq}$ com as dimensões de 2×5 cm, uma para o ânodo e outra para o cátodo. A seleção deste material adveio da necessidade de utilizar um material que não só conduzisse a corrente para os respectivos terminais mas que também permitisse a aderência das pastas e do lítio à sua superfície.

- **Separador ânodo/cátodo**

O meio utilizado para separar o ânodo e o cátodo consistiu num recorte de papel de filtro com as dimensões de 4×2 cm. A escolha deste material baseou-se na necessidade de se utilizar um material poroso, de forma a permitir a passagem de iões, mas também que permitisse a retenção do eletrólito, o máximo de tempo possível, devido ao facto de o eletrólito estar exposto à evaporação.

- **Ânodo**

O ânodo utilizado consistiu em folhas de lítio metálico com as dimensões de 2×1 cm.

- **Cátodo**

A obtenção dos cátodos baseou-se no processo de produção das pastas utilizadas nas análises por voltametria cíclica para aplicação dos eléctrodos. As pastas foram constituídas com material ativo Poli(S-DIB) 10 % DIB, Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT (10 % DIB), S_8 , carbono condutor C65 e polietileno na proporção de 75:20:5 respetivamente numa massa total de 100 mg preparadas com clorofórmio num almofariz. Os copolímeros utilizados apresentam uma percentagem de 90% de enxofre, de forma a preservar o máximo das propriedades eletroquímicas desse elemento.

A produção dos cátodos foi concebida criando uma área de 2×1 cm na primeira célula eletroquímica produzida e posteriormente 3×1 cm nas restantes, com os rebordos rodeados com fita adesiva. As pastas eram retiradas do almofariz com auxílio de uma pipeta de Pasteur no momento em que estas ainda continham clorofórmio eram

depositadas dentro área a recobrir com o máximo de pasta possível (Figura 6.2). Por último, permitia-se que o clorofórmio evaporasse e era retirada a fita adesiva deixando apenas um filme com as dimensões requeridas (Figura 6.3).



Figura 6.2: Deposição da pasta contendo o Poli(S-DIB), Carbono C65 e PE sobre o coletor de corrente na área definida pela fita adesiva e evaporação do clorofórmio.

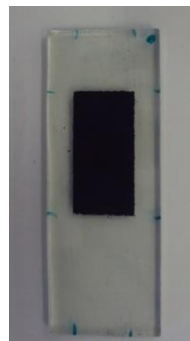


Figura 6.3: Filme contendo o Poli(S-DIB), Carbono C65 e PE sobre o coletor de corrente com as dimensões 2x1 cm.

- **Eletrólito**

O eletrólito é um dos principais componentes para o correto funcionamento da bateria, e tem como a principal função transportar de forma eficiente os íons entre os elétrodos, sendo para isso necessário que este apresente uma elevada condutividade iônica, principalmente para o cátion Li^+ . Associado à investigação de baterias Li-S observa-se a preferência por eletrólitos não aquosos compostos por solventes orgânicos, principalmente misturas binárias de éteres. Para além de investigações envolvendo a alteração dos componentes do eletrólito (sais, solventes e aditivos) e das suas quantidades, tem sido considerada a investigação de líquidos iônicos (IL - *ionic liquids*), eletrólitos de elevada concentração de sal, eletrólitos poliméricos sólidos e eletrólitos vítreos.

Nas baterias Li-S têm dominado a mistura binária de 1,3-dioxolano (DIOX - $(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CH}_2$) e 1,3-dimetoxietano (DME - $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$) na proporção de 1:1 dopado com 1 M $(\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2], \text{LiTFSI})$ [12]. Outros sais de lítios como LiClO_4 , LiBr , LiCF_3SO_3 , e LiAlCl_4 são usados para fornecer à solução condutividade iônica. O soluto tem de ser capaz de formar uma solução estável sem reagir com os materiais ativos dos elétrodos. A solução atinge o seu máximo de condutividade iônica, no caso de solventes orgânicos, com concentrações de soluto de 1 M. Todavia, a condutividade destes eletrólitos é de cerca de um décimo da dos sistemas aquosos. Para lidar com esta menor condutividade, opta-se por aproximar os elétrodos e alterar a geometria da célula

eletroquímica, a fim de minimizar a impedância providenciando assim uma melhor densidade de energia [47].

Procedeu-se à produção de dois eletrólitos simples contendo um sal onde o cátion Li^+ estivesse presente. O primeiro solvente selecionado foi o 1,4-dioxano devido à sua estrutura química ser semelhante à do 1,3-dioxolano ao qual foi adicionado 1 M de LiBr (em volume de 10 mL). Este não se dissolveu como se pode observar na Figura 6.4. Seguidamente, optou-se por utilizar o DMF também com 1 M de LiBr (em volume de 10 mL) uma vez que este se tinha mostrado compatível com o LiBr nos testes de voltametria cíclica, tal se observa na Figura 6.5.



Figura 6.4: Eletrólito composto por 1,4-dioxano e 1 M de LiBr, não se verificando a dissolução do sal no solvente orgânico.

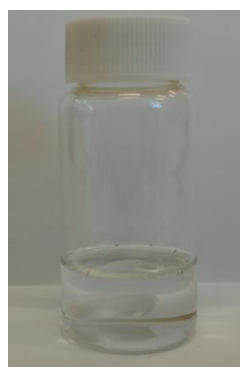


Figura 6.5: Eletrólito composto por DMF e 1 M de LiBr, verificando-se a boa dissolução deste sal no solvente.

Na Figura 6.6 a) apresenta-se o funcionamento do eletrólito formado por DMF e LiBr envolvido no transporte/migração das espécies eletroquímicas formadas. Neste caso observa-se a formação de organossulfetos e polissulfetos de lítio (Li_2S_x) durante o processo de descarga, isto é, durante a redução dos copolímeros [12].

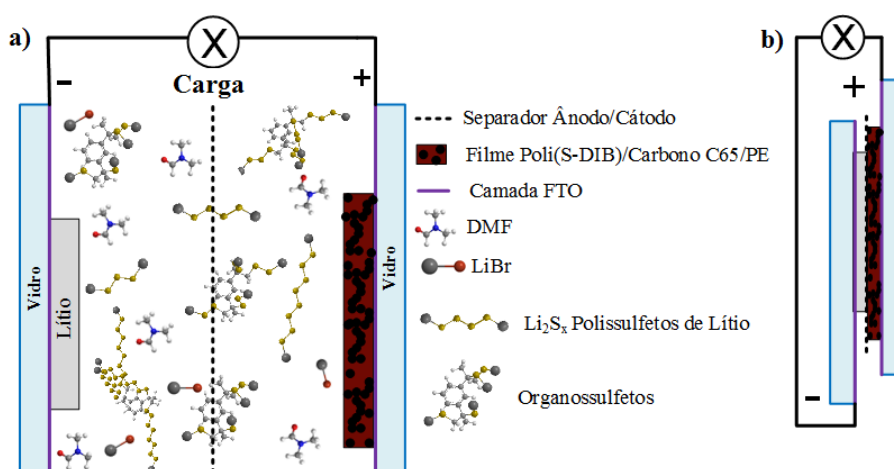


Figura 6.6: Esquema da célula eletroquímica Li-S de DMF e 1 M de LiBr - a) principais componentes, reagentes e espécies formadas durante a redução do Poli(S-DIB); b) esquema da montagem e ligação final da célula eletroquímica.

Na Figura 6.6 b) é demonstrado também em esquema o aspeto que a célula eletroquímica tem no fim do processo. Observa-se que será composta por camadas pressionadas umas contra às outras com o separador ânodo/cátodo a permitir o correto funcionamento da célula eletroquímica.

6.1.2. Montagem das células eletroquímicas

A montagem das células eletroquímicas consistiu na colocação do lítio sobre o vidro FTO (Figura 6.7 a)). Seguidamente era colocado o separador de forma a deixar uma das extremidades livres para realizar as medições. Posteriormente o separador era embebido com o eletrólito em excesso (Figura 6.7 b)).

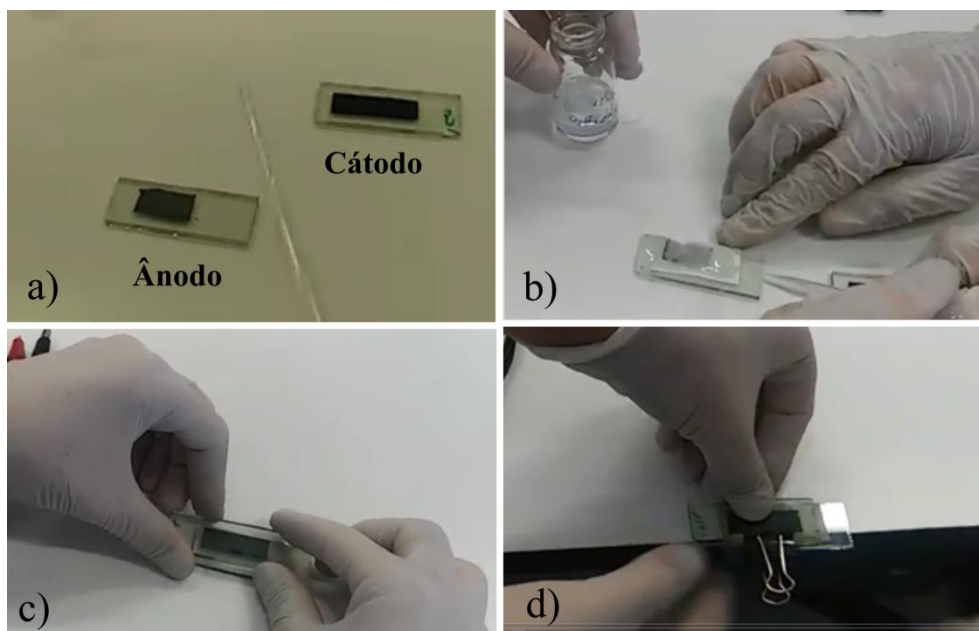


Figura 6.7: Processo de montagem das células eletroquímicas - a) colocação do ânodo sobre coletor de corrente; b) colocação do separador do eletrólito; c) colocação do cátodo sobre o separador; d) fixação da célula eletroquímica com molas nas laterais.

Por último, era colocado cuidadosamente o cátodo sobre o separador, de forma a deixar uma das extremidades livre para medições (Figura 6.7: c)) e colocadas molas nas laterais de forma a juntar todos os componentes (Figura 6.7: d)). Este processo exigia alguma rapidez devido à utilização do lítio que, em contacto com o ar facilmente oxidava e devido à velocidade com que as reações ocorriam. O aspeto de uma célula eletroquímica finalizada é apresentado na Figura 6.8, pronta para se registar o seu valor de tensão e corrente aos terminais.

Com o intuito de comprovar o potencial dos copolímeros foi realizada a construção de cinco células eletroquímicas. A informação relativa à composição do cátodo, ânodo, eletrólito, dimensões e outros aspetos relevantes sobre a sua composição são apresentados na Tabela 6.1.

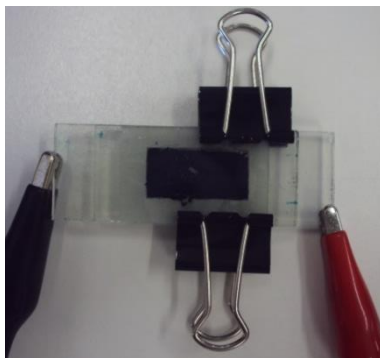


Figura 6.8: Célula eletroquímica de Li-S (B1) construída com vidro TFO como coletores de corrente, eletrólito de DMF e 1,0 M de LiBr, ânodo de lítio e cátodo composto por filme contendo Poli(S-DIB) 10 % DIB, carbono C65 e PE com conectores ligados aos seus terminais.

A primeira célula eletroquímica B1 foi constituída por um cátodo composto Poli(S-DIB) 10 % DIB com as dimensões de 2×1 cm (Figura 6.8). Na célula B2 utilizou-se o mesmo copolímero mas com uma maior área 3×1 cm, tal como todas as restantes (Figura 6.9 a)). A célula B3 foi elaborada para conter Poli(S-DIB) $\frac{1}{50}$ RAFT (Figura 6.9 b)). A quarta célula eletroquímica, B4, foi construída com enxofre elementar (Figura 6.9 c)). Por último, a célula B5 viu o seu cátodo apenas construído com carbono C65 e PE (Figura 6.9 d)).

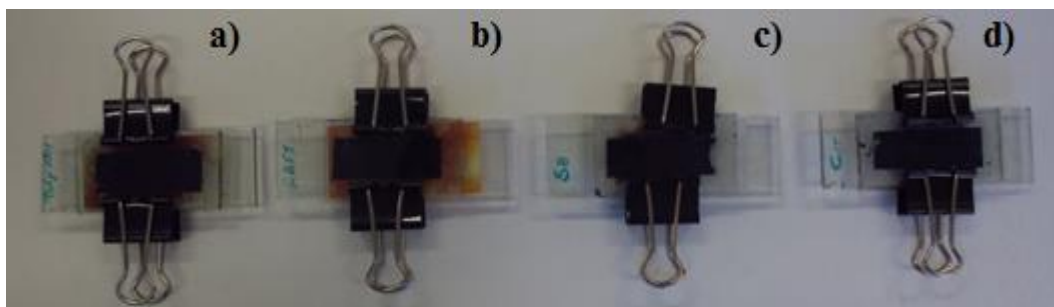


Figura 6.9: Células eletroquímicas - a) B2 contendo Poli(S-DIB) 10 % DIB; b) B3 contendo Poli(S-DIB) $\frac{1}{50}$ RAFT retirado às seis horas de reação; C) B4 contendo S₈; d) B5 contendo apenas carbono C65 e PE.

Com estas células eletroquímicas foi possível submeter o sistema eletroquímico Li-S a um processo de descarga. Com todos os componentes montados foi possível proceder à redução do enxofre e dos copolímeros à base de enxofre na presença do lítio metálico..

Tabela 6.1: Características das células eletroquímicas relativamente à composição do cátodo, ânodo, eletrólito, sistema coletor de corrente e dimensões.

| Célula Eletroquímica | Cátodo | | | | | Ânodo | | Eletrólito | Sistema Coletor de Corrente |
|----------------------|--|---------------------|------------------|---------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|------------------|-----------------------------|
| | Material Ativo | Material Ativo (mg) | Carbono C65 (mg) | PE (mg) | Área aprox. (cm ²) | Material Ativo | Área aprox. (cm ²) | | |
| B1 | Poli(S-DIB) 10 % DIB | 75,0 | 20,1 | 5,0 | 2,0 | Lítio metálico | 2,0 | 1,0 M LiBr / DMF | Vidro TFO |
| B2 | Poli(S-DIB) 10 % DIB | 75,1 | 20,0 | 5,1 | 3,0 | Lítio metálico | 2,0 | 1,0 M LiBr / DMF | Vidro TFO |
| B3 | Poli(S-DIB) ¹ / ₅₀ RAFT (10 % DIB) | 75,1 | 20,1 | 5,1 | 3,0 | Lítio metálico | 2,0 | 1,0 M LiBr / DMF | Vidro TFO |
| B4 | S ₈ | 75,0 | 20,2 | 5,0 | 3,0 | Lítio metálico | 2,0 | 1,0 M LiBr / DMF | Vidro TFO |
| B5 | – | – | 20,1 | 5,0 | 3,0 | Lítio metálico | 2,0 | 1,0 M LiBr / DMF | Vidro TFO |

6.1.3. Medições e resultados

As medições realizadas consideraram a simples leitura da tensão (V) e corrente (mA) nos terminais dos coletores de corrente, com auxílio de um multímetro, desfasadas no tempo. Estes testes visavam demonstrar que as células eletroquímicas tinham potencial para fornecer corrente e tensão necessária à ativação de um LED (verde e vermelho). Nesta demonstração foi utilizado o multímetro em modo de leitura de corrente (mA), conectado em série com o respectivo LED e alimentado à célula eletroquímica, fechando assim o circuito.

Nas Figura 6.10 e Figura 6.11 estão ilustradas as medições efetuadas aos terminais da célula eletroquímica B2 e B5, verificando-se, no visor do multímetro, os valores de corrente e tensão. Observa-se também a ativação do LED quando este é montado em circuito com a célula eletroquímica B2. O mesmo fenómeno foi conseguido com as células B3 e B4 para ambos os LED. No que diz respeito à célula B5, esta não possibilitou a ativação de nenhum dos LED. Os valores de corrente e tensão adquiridos são apresentados na Tabela 6.2 para cada uma das células construídas.



Figura 6.10: Medições efetuadas à célula eletroquímica B2 contendo Poli(S-DIB) 10 % DIB - a) corrente (mA); b) tensão (V); c) ativação do LED.



Figura 6.11: Medições efetuadas à célula eletroquímica B5 somente com carbono C65 e PE - a) corrente (mA); b) tensão (V); c) não se verificou a ativação do LED.

Tabela 6.2: Medições de corrente e tensão aos terminais das células eletroquímicas.

| Célula Eletroquímica | Medições | | | | | | | | | | | | | | | | Comentário |
|----------------------|-------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|--|
| | 0 (minutos) | | 15 (minutos) | | 30 (minutos) | | 45 (minutos) | | 60 (minutos) | | 75 (minutos) | | 120 (minutos) | | 150 (minutos) | | |
| | I (mA) | V (V) | I (mA) | V (V) | I (mA) | V (V) | I (mA) | V (V) | I (mA) | V (V) | I (mA) | V (V) | I (mA) | V (V) | I (mA) | V (V) | |
| B1 | 11,3 | 2,3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | C. eletroquímica não debitava uma corrente próxima dos 20 mA para ativar um LED. |
| B2 | 22,1 | 2,4 | 13,1 | 2,6 | 14 | 2,6 | 10,7 | 2,5 | 9,8 | 2,5 | 8,6 | 2,5 | 7,1 | 2,4 | 7,6 | 2,5 | C. eletroquímica permitiu ativar ambos os LED recorrendo ao aumento da área ativa do cátodo. |
| B3 | 19,2 | 2,5 | 11,3 | 2,5 | 7,7 | 2,4 | 5,8 | 2,3 | 4,4 | 2,4 | 4,0 | 2,3 | 3,2 | 2,4 | 3,2 | 2,3 | C. eletroquímica permitiu ativar ambos os LED |
| B4 | 18,1 | 2,1 | 12,2 | 2,3 | 5,3 | 2,2 | 1,8 | 2,1 | 1,4 | 2,1 | 1,2 | 2,1 | 3,2 | 2,2 | 3,3 | 2,1 | C. eletroquímica permitiu ativar ambos os LED. |
| B5 | 6,4 | 1,8 | 5,3 | 1,5 | 2,1 | 1,3 | 2,3 | 1,3 | 2,2 | 1,0 | 2,4 | 1,2 | 1,7 | 1,2 | 1,4 | 1,2 | C. eletroquímica não debitava a corrente necessária para ativar os dois LED. |

Analisando os resultados das células eletroquímicas deparou-se com resultados relativamente surpreendentes tendo em conta o método de construção utilizado, mas também devido aos valores de tensão registados. No que diz respeito à célula eletroquímica B1, esta debitava 11,3 mA e 2,3 V, o que por si só já eram valores aceitáveis tendo em conta a utilização Poli(S-DIB) 10 % DIB. Contudo, devido à necessidade de uma corrente de ativação do LED na ordem dos 0,02 A ou 20 mA, não foram realizadas mais medições para esta célula.

A construção da célula eletroquímica B2 seguiu o mesmo procedimento que a B1, porém o cátodo desta viu a sua área aumentada para 3 cm², o que permitiu obter os valores de 22,1 mA e 2,4 V sendo assim possível ativar os LED. Ao longo das várias medições verificou-se que a corrente debitada era cada vez menor. Porém, a tensão apresentava uma oscilação em torno dos 2,5 V.

Seguindo o procedimento utilizado, a célula eletroquímica B3 com Poli(S-DIB) 1/50 RAFT (10 % DIB), debitou 19,2 mA e 2,5 V, tendo a tensão neste caso oscilado entre os 2,4 V, permitindo de igual forma ativar ambos os LED. Para célula eletroquímica construída com S₈, verificou-se que esta debitava 18,1 mA e 2,1 V, tendo a sua tensão oscilado entre os 2,1 V e ativado ambos os LED. Por último, a célula B5, que foi construída apenas contendo carbono C65 e PE, debitou os 6,4 mA e 1,8 V mas não ativou nenhum dos LED e verificou-se que tanto a corrente como a tensão tiveram um decréscimo acentuado.

O facto de se ter verificado uma tensão na ordem dos 2,1 V para a célula B3, não é completamente aleatório ou acidental, uma vez que a bibliografia aponta para um potencial de 2,1 V a 2,15 V quando se usam cátodos de enxofre em baterias de LI-S [12, 19]. Observando a Figura 6.9, e graças à utilização do vidro TFO, verifica-se que as células eletroquímicas B2 e B3 apresentaram uma coloração vermelho escuro e vermelho ligeiramente mais claro, respetivamente, o que indica a formação das espécies S₈²⁻ mais dominante em B2 e em B3 a formação das espécies S₈²⁻, S₆²⁻, S₄²⁻ e S₂²⁻, sendo as três últimas responsáveis pela coloração amarela em solventes orgânicos [12].

Nos testes realizados aos copolímeros por voltametria cíclica, e de acordo com a bibliografia, foram registados picos de redução aos 2,3 V a 2,4 V (Li/Li⁺) associados à formação de polissulfetos lineares de elevada ordem [1]. Se os mesmos processos de redução se verificarem nas células eletroquímicas, então assim poder-se-á justificar os

valores de tensão tão elevados para estes materiais. Outra hipótese para estes valores poderá estar no efeito plastificante dos organossulfetos gerados no processo de redução dos copolímeros.

No que diz respeito à célula eletroquímica B5, verificou-se que esta apresentava uma tensão elevada. Contudo, esta não continha material ativo no cátodo o que justifica a corrente gerada. Este valor de potencial pode estar associado à degradação do lítio, uma vez que o sistema se encontra aberto e existe a possibilidade do lítio ser oxidado pelo oxigénio e humidade. Com esta célula é possível afirmar que os materiais sintetizados introduzem claramente atividade catódica quando inseridos em sistemas eletroquímicos na presença do lítio, tal como o enxofre elementar.

Após os testes, foi possível desmontar uma das células (B4) preservando os constituintes e perceber qual o estado final destes. Verifica-se que o lítio perdeu completamente o aspeto metálico que inicialmente tinha e verifica-se também que se formou uma substância branca amarelada, que poderá ser sulfetos de lítio Li_2S e LiS que são compostos insolúveis [11].

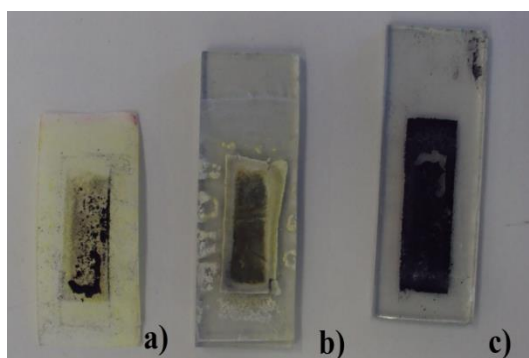


Figura 6.12: Célula eletroquímica B4 desmontada - a) Separador ânodo/cátodo, b) ânodo (verifica-se a possível formação de sulfetos de lítio Li_2S); c) cátodo.

6.2. Integração de copolímeros com elevado teor de enxofre em cátodos para DSC

As células solares sensibilizadas por corantes são sistemas de conversão de energia solar inspiradas no princípio natural da fotossíntese. As tecnologias convencionais de conversão de energia solar baseadas em materiais inorgânicos, como o silício, apresentam elevados consumos energéticos na sua produção ou outros materiais que apresentam elevada toxicidade e são pouco abundantes como CdTe (telureto de cádmio). Perante esta situação, os sistemas fotovoltaicos orgânicos apresentam-se como

uma solução, mas no momento, as eficiências obtidas por estes sistemas estão distantes das eficiências dos sistemas inorgânicos. As DSC surgem como um sistema híbrido em que o gerador de carga é composto por uma interface semiconductor-corante e o transporte de carga é efetuado por um semiconductor e um eletrólito [49, 50, 51].

Estruturalmente, as DSC são sistemas montados por camadas onde nas suas extremidades se utilizam vidros ou materiais poliméricos transparentes revestidos com filmes de óxidos condutores transparentes (TCO – *Transparent conductive oxides*), como por exemplo óxido de estanho dopado com flúor (FTO - *Fluorine doped tin oxide*) e óxido de índio-estanho (ITO - *Tin doped indium oxide*), sendo ainda utilizado grafeno ou polímeros condutores. Nestas estruturas, denomina-se a esta camada de substrato condutor [49, 50, 51].

Seguidamente, num dos lados do substrato apresenta-se o eletrodo colorido, também chamado de fotoeletrodo, que é composto por um filme semiconductor de alguns micrómetros de espessura de dióxido de titânio. Este filme apresenta uma estrutura mesoporosa no qual é adicionado um corante fotossensibilizador para que a estrutura absorva o corante. Os corantes vulgarmente utilizados nas DSC são compostos complexos de ruténio, como por exemplo o corante N719 (Figura 6.14). O contra eletrodo é composto por depósitos finos de platina colocados no outro substrato condutor. O recurso à platina deve-se à grande facilidade que este metal apresenta em regenerar o par redox do eletrólito, sendo considerada um referência [49, 52, 53, 54].

A camada intermédia é composta por um eletrólito orgânico contendo um par redox mediador, sendo tipicamente utilizado o par triiodeto/iodeto ($I_3^-/3I^-$). É selecionado um solvente orgânico pouco viscoso, como o acetonitrilo (ACN), podendo ser aditivado com outras espécies químicas para melhorar todo o processo de condução das espécies eletroquímicas. Para finalizar a estrutura da célula, é utilizado um termoplástico para realizar a selagem e impedir que ocorra o derrame do eletrólito [49, 50, 51].

Esta tecnologia é uma alternativa à tecnologia de conversão solar tradicional, apresentando vantagens como o baixo custo, facilidade de produção e características estéticas modificáveis, como cor e transparência. DSC produzidas em laboratório nas melhores condições possíveis têm apresentado eficiências na ordem dos 10% a 13%. Na Figura 6.13 é apresentada uma DSC utilizada para medição de parâmetros como:

eficiência de conversão elétrica (η), tensão de circuito aberto (V_{oc} - *Open circuit voltage*), densidade de corrente de circuito fechado (J_{sc} - *Close circuit current density*), fator de forma (FF - *Fill factor*) e eficiência quântica externa (IPCE - *Incident photon to current conversion efficiency*) [53].

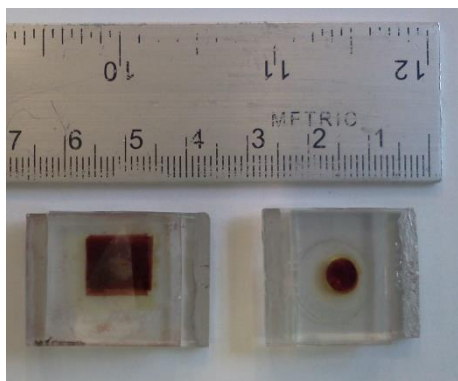


Figura 6.13: DSC produzida nas instalações do UPTEC: contra eletrodo de platina, fotoeletrodo de TiO_2 (3 camadas) e corante N719 em substrato de FTO.

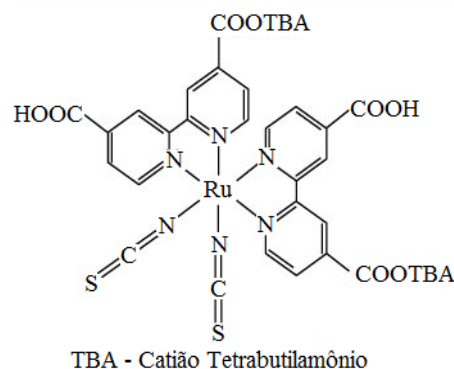
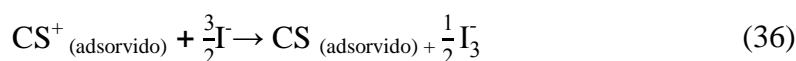
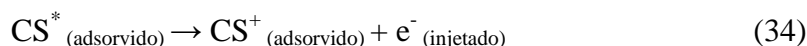
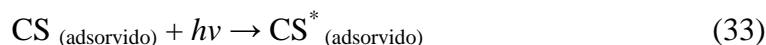


Figura 6.14: Estrutura molecular complexa do corante à base de rutênio N719.

O princípio de funcionamento da DSC inicia-se com a adsorção de um fóton ($h\nu$) pelo corante sensibilizador (CS) que excita o corante (CS^*) como se observa pela Equação (33). Esta energia absorvida permite que um elétron seja injetado na banda de condução do semiconductor (TiO_2) deixando o corante sensibilizador num estado oxidado (CS^+) (Equação (34)). O elétron injetado percorre o semiconductor até chegar à superfície do substrato sendo daí conduzido para uma carga externa até chegar ao contra eletrodo, reduzindo o mediador redox, que no entanto regenera o corante fotossensibilizador (Equação (35)-(36)), completando assim o circuito. A célula constitui um sistema de conversão fotovoltaico estável e regenerativo. Um esquema de funcionamento de uma DSC é apresentado na Figura 6.15 [49, 51].



Algumas reações indesejáveis podem ocorrer na célula afetando a eficiência desta. Exemplo destas reações são a recombinação do elétron injetado com o

sensibilizador oxidado (Equação (37)) ou com o par redox oxidado à superfície do TiO_2 (Equação (38)) [51].

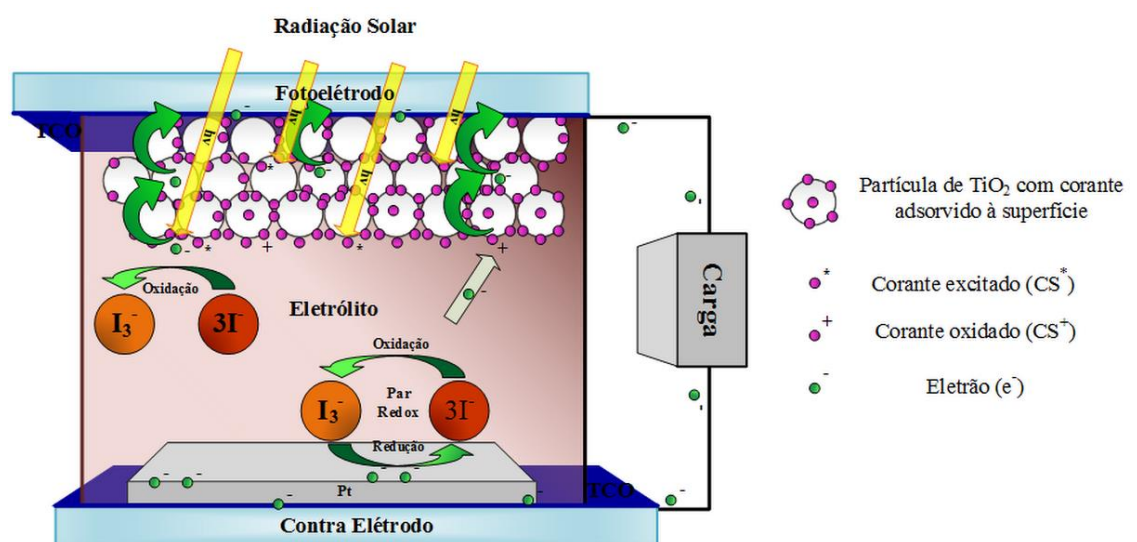


Figura 6.15: Representação esquemática de funcionamento de uma DSC e constituintes - substrato com TCO; contra elétron; fotoelétrodo e eletrólito contendo par redox $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$.

6.2.1. Preparação dos constituintes das DSC

- **Substrato condutor**

O substrato utilizado consistiu em duas lamelas de vidro TFO de 3 mm de espessura de $8 \Omega/\text{sq}$ com as dimensões de 2×5 cm. Os substratos foram devidamente lavados, passados por água DI e por último passados por acetona.

- **Fotoelétrodo (ânodo)**

O fotoelétrodo foi produzido aplicando pasta de dióxido de titânio (Ti-Nanoxide T/Sp, *SOLARONIX*) numa área limitada por fita adesiva com as dimensões de 4×1 cm. Depois de aplicada a pasta, procedia-se à dispersão desta por *doctor blade* sobre a área ativa utilizando uma vareta de vidro limitando a espessura desta à espessura da fita adesiva. Deixando repousar por alguns instantes, era removida a fita adesiva ficando apenas a área ativa coberta com o filme de TiO_2 (Figura 6.16). Nestes testes só foi considerada a aplicação de uma camada de TiO_2 sobre o substrato. É comum encontrar aplicação de até três camadas, podendo ser utilizado equipamentos como *sreen printing*

para aplicação dos filmes semicondutores. A sinterização do filme de TiO_2 foi realizada colocando os substratos em pratos de porcelana e levados à estufa diretamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 a 30 minutos. Podem ser utilizados outros processos para a sinterização como por exemplo em *blowdryer* escalando a temperatura e o tempo de permanência.



Figura 6.16: Substrato com filme de pasta de dióxido de titânio pronto a ser submetido à estufa para sinterizar a $500\text{ }^\circ\text{C}$ entre 20 a 30 minutos.



Figura 6.17: Filme semicondutor de TiO_2 pouco perceptível após ter sido sinterizado a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Após o arrefecimento dos filmes, era criada uma polpa preparada em almofariz com as amoras (Género *Rubus*) e colocada sobre o filme de TiO_2 de forma a permitir a adsorção do corante nas superfícies das partículas do semicondutor (Figura 6.18). Seria possível também realizar uma extração do corante utilizando metanol e filtrando a polpa, contudo este processo não foi aqui considerado. O *dipping* foi mantido por 5 a 10 minutos e no fim procedeu-se à remoção da polpa sobre o substrato recorrendo a uma passagem inicial com água DI e uma passagem final com etanol a 99,5% (sendo o ideal etanol 100%) e deixado a secar (Figura 6.19).



Figura 6.18: Deposição da polpa de amora sobre o filme semicondutor a fim de promover a adsorção do corante natural à superfície das partículas de TiO_2 .



Figura 6.19: Remoção da polpa de amora e limpeza do fotoelétrodo com água DI e etanol.

No final deste processo eram obtidos filmes semicondutores com uma coloração próxima do violeta como se pode observar pela Figura 6.20. Verificava-se também que sobre no fotoelétrodo existiam regiões onde o corante não tinha sido corretamente

adsorvido, isto devia-se aos locais onde as sementes do fruto tinham sido depositadas. Em processos mais elaborados o *dipping* é mantido por 8 a 10 horas de forma a melhorar a adsorção devendo-se evitar deposição de resíduos no fotoelétrodo.

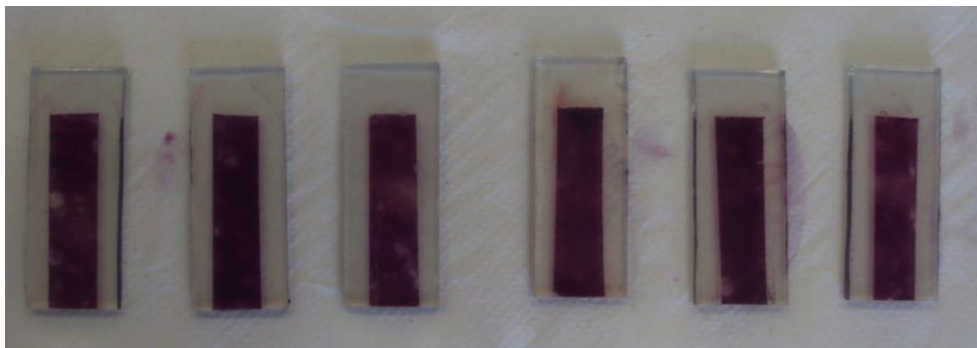


Figura 6.20: Fotoelétrodos produzidos apresentando um coloração roxa recorrendo ao *dipping* efetuado com polpa de amora (Género *Rubus*).

A utilização das amoras como fonte de corantes deveu-se à sua riqueza de espécies químicas com propriedades oxidativas, principalmente vermelhos e púrpura. Esta coloração deve-se ao elevado teor de antocianinas, derivados de sais flavílicos, solúveis em água como por exemplo cianidina, um dos principais corantes presentes na amora, responsável pela coloração vermelha. Na Figura 6.21 é apresentada a estrutura química da cianidina, onde se pode observar a sua maior simplicidade em comparação aos corantes à base ruténio [55, 56].

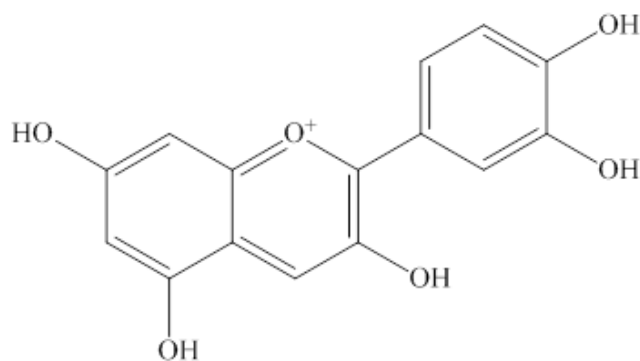


Figura 6.21: Estrutura química da cianidina, uma antocianina como composto derivado de sais flavílicos que atribui a coloração avermelhada à amora.

- **Contra elétrodo (cátodo)**

Foram produzidos ao todo doze contra elétrodos, cada um apresentando uma constituição diferente tendo em conta a composição de 75:20:5 para misturas ternárias e 37,5:37,5:20:5 para misturas quaternárias, com massas totais de 100 mg. A primeira DSC consistiu num contra elétrodo de grafite que serviu como referência. A DSC 2

consistiu em analisar uma pasta contendo carbono condutor C65 e PE de forma a avaliar se estes materiais apresentavam propriedades que pudessem influenciar a análise dos copolímeros. A DSC 3 e 4 teve em conta a utilização do Poli(S-DIB) 10 % DIB e nas DSC 5 e 6 foi utilizado PEDOT:PSS. Por último nas DSC 7 e 8 foi combinado o Poli(S-DIB) 10 % DIB e PEDOT:PSS. As últimas quatro DSC (DSC 9, 10, 11 e 12) são referentes à utilização do copolímero Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT após um tempo de reação de 6 horas e PEDOT:PSS. A informação referente às composições e massas utilizadas nos contra elétrodos encontra-se exposta na Tabela 6.3.

O uso do polímero PEDOT:PSS nestes testes teve em conta as suas excelentes características condutoras e assim, quando utilizado em conjunto com o Poli(S-DIB), pode resultar numa melhoria significativa da condutividade e propriedades catódicas por parte do Poli(S-DIB). O PEDOT:PSS aqui utilizado foi sintetizado nas instalações do LSRE em trabalhos paralelos tendo em conta a síntese e o carácter aplicativo deste polímero, como por exemplo em aplicações fotovoltaicas e outras a nível energético. As estruturas químicas do monómero EDOT (3,4-etilenodioxitiofeno) e do PEDOT:PSS são apresentadas na Figura 6.22 [57, 58, 59, 60, 61].

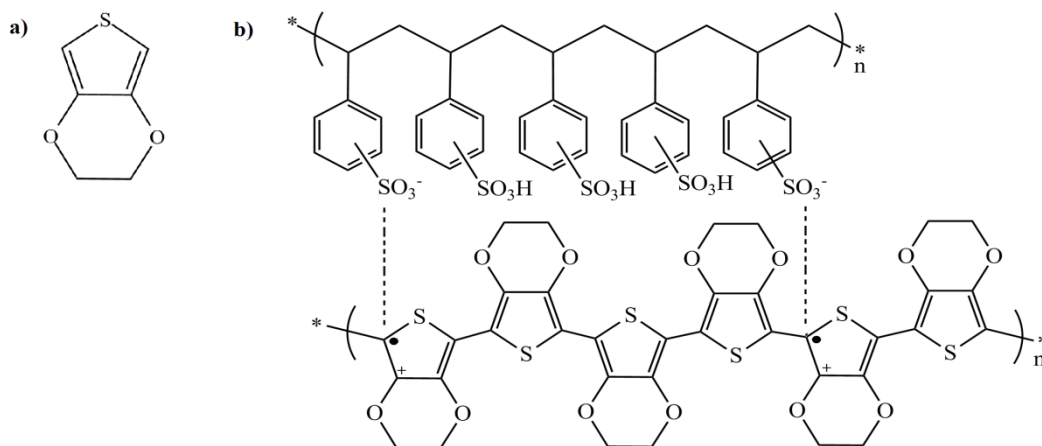


Figura 6.22: Estrutura química - a) monómero EDOT; b) PEDOT:PSS onde os símbolos “•” e “+” representam o elétron desemparelhado e a carga positiva na cadeia do PEDOT, respetivamente.

Na produção dos contra elétrodos foi utilizado mais uma vez o mesmo procedimento que nas células eletroquímicas para a produção dos cátodos. As pastas contendo os materiais eram preparadas em almofariz com clorofórmio.

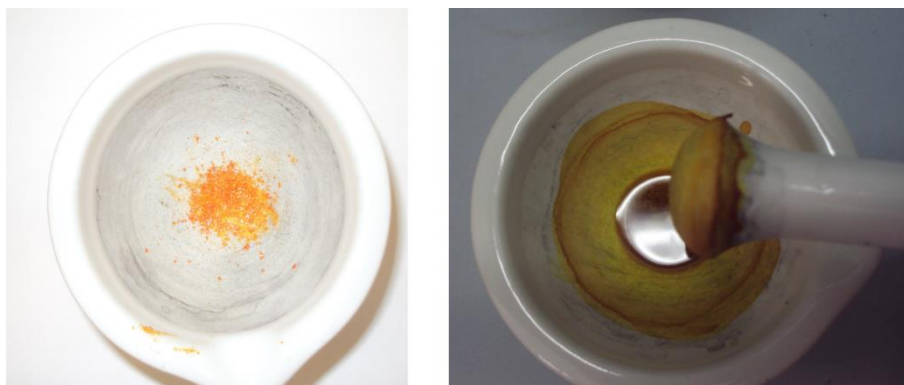


Figura 6.23: Preparação das pastas para aplicação no substrato do contra eletrodo, exemplo contendo somente copolímero Poli(S-DIB) 10 % DIB.

Depois de preparadas, as pastas eram depositadas sobre o substrato numa área ativa de 4×1 cm protegida com fita adesiva (Figura 6.24). Deixando evaporar o clorofórmio, era por último retirada a fita adesiva e deixado um filme com as dimensões pretendidas (Figura 6.25).

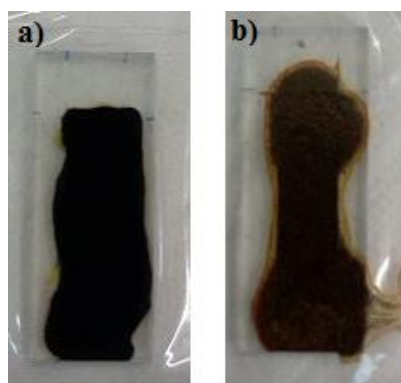


Figura 6.24: Deposição das pastas sobre o substrato - a) pasta contendo carbono e PE b) pasta contendo somente Poli(S-DIB) 10 % e PEDOT:PSS.

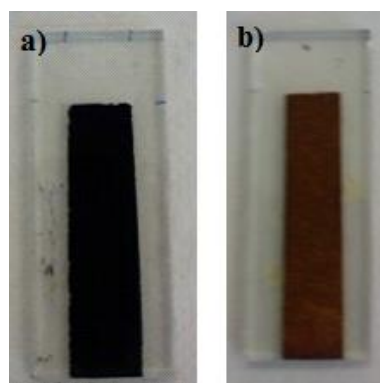


Figura 6.25: Substrato com filmes catódicos de 4×1 cm - a) pasta contendo Poli(S-DIB) 10 % DIB, carbono C65 e PE e b) pasta contendo somente Poli(S-DIB) 10 % e PEDOT:PSS

- **Eletrólito**

A primeira tentativa de produzir um eletrólito consistiu em utilizar o solvente orgânico acetonitrilo. Para preparar o par redox triiodeto/iodeto foi utilizado iodo (I_2) com uma concentração de 0,05 M e 0,5 M de iodeto potássico (KI) para um volume de 20 mL de ACN. Verificou-se que o iodo apresentava boa dissolução neste solvente e levava à alteração da cor do solvente. Porém, não se verificou a dissolução do iodeto potássico, mesmo após a agitação, como se pode observar pela Figura 6.26.

Seguidamente foi utilizado etilenoglicol para preparar o eletrólito. Foram consideradas as mesmas concentrações de 0,05 M de I_2 e 0,5 M de KI para um volume de 20 mL de etilenoglicol. Neste caso verificou-se dissolução total do iodo que levou à

alteração da cor da solução mas também à dissolução do iodeto potássico como se pode observar na Figura 6.27. Um dos possíveis inconvenientes da utilização do etilenoglicol advém de este ser mais viscoso que o acetonitrilo, o que não é aconselhado para os eletrólitos das DSC.

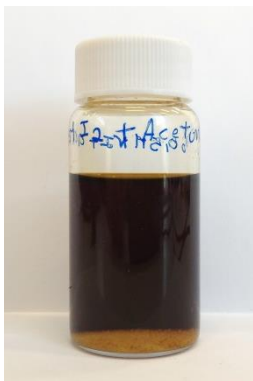


Figura 6.26: Eletrólito composto por 20 mL de acetonitrilo, 0,05 M de I_2 e 0,5 M de KI, no qual não se verificou a dissolução do KI.

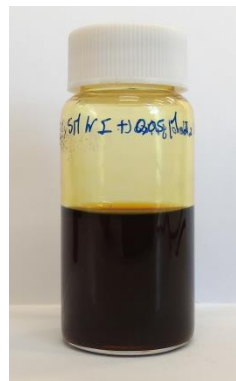


Figura 6.27: Eletrólito composto por 20 mL de etilenoglicol, 0,05 M de I_2 e 0,5 M de KI.

Pequenas diferenças nos processos de sinterização, *dipping*, no tipo de corante utilizado ou noutra qualquer etapa de produção das células podem traduzir-se em diferenças significativas na eficiência final da célula. Por este motivo, a produção destas células exige extrema atenção na sua construção a fim de se manter um processo com a maior reprodutividade possível.

6.2.2. Montagem da célula DSC

A montagem das DSC consistiu na aplicação do eletrólito sobre o fotoelétrodo em abundância Figura 6.28. Seguidamente, foi sobreposto o contra elétrodo de forma a centrar as interfaces e para que coincidissem o melhor possível uma com a outra, maximizando as áreas ativas de ambos. Por último, foram utilizadas molas colocadas nas laterais de forma a manter a estrutura das células fixa como se pode ver pela Figura 6.29.

Percebeu-se mais tarde que poder-se-ia proceder à construção DSC com menores dimensões, o que representaria menores resistências elétricas associadas aos materiais. Nestas células não foi utilizado nenhum tipo de selagem o que levava ao derrame de eletrólito. Percebeu-se também que na falta de um *surlyn* se poderia usar um vedante em parafilme recortado em forma de moldura e colocado em contorno das interfaces ativas das células, reduzindo assim a perda de eletrólito. Noutros sistemas é

ainda comum aplicar uma camada de tinta de prata nos terminais de forma a aumentar a capacidade do substrato em colher e conduzir o fluxo de cargas.

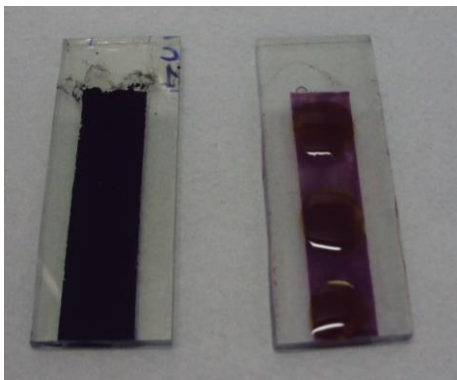


Figura 6.28: Colocação de eletrólito sobre o fotoelétrodo.

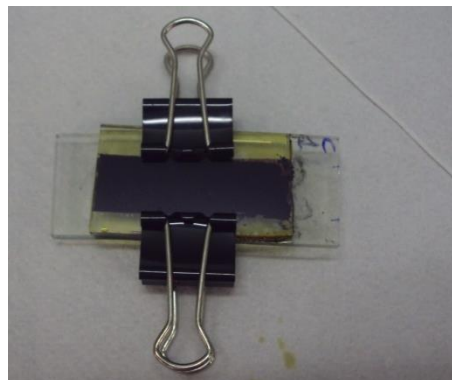


Figura 6.29: DSC montada e pronta a ser usada para medição de corrente e tensão aos seus terminais.

6.2.3. Medições e resultados

Os testes realizados consistiram em medir nos terminais das DSC o valor de tensão (mV) e corrente (mA) que estas debitavam com auxílio de um multímetro (Figura 6.30). De forma a ter algum tipo de informação sobre a radiação solar incidente (I_s), efetuaram-se as medições junto ao seguidor fotovoltaico existente nas instalações do IPB. Existe aqui um sistema SAD que regista a radiação solar (I_s) com um passo de 5 em 5 minutos, o que permite ter uma noção aproximada do valor da radiação incidente na célula. Na Tabela 6.3 são apresentadas as medições efetuadas, num total de três para cada DSC, desfasadas com um intervalo de 90 minutos. É igualmente apresentado o valor da radiação incidente registada para o instante em que foi efetuada a medição.

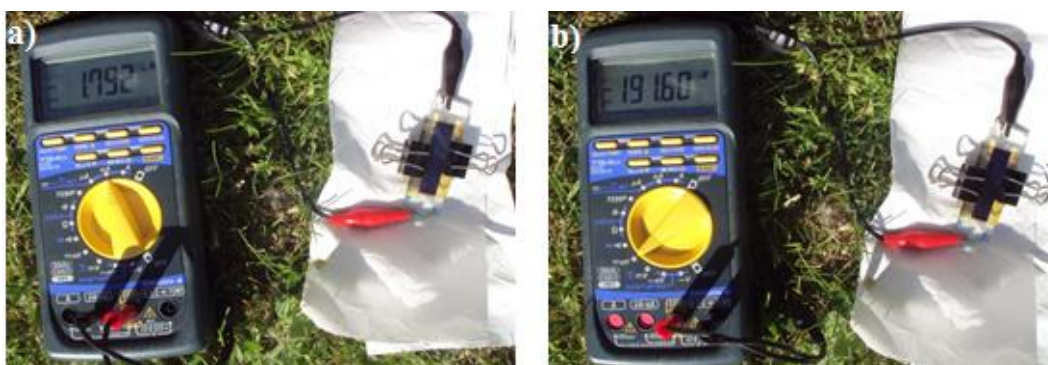


Figura 6.30: Medições realizadas às DSC nos seus terminais - a) corrente (mA); b) tensão (mV).

Tabela 6.3: Constituição dos contra elétrodos e medições de corrente, tensão e dos valores de radiação solar incidente.

| | Composição do contra elétrodo | | | | | 1. ^a Medição (0 minutos) | | | 2. ^a Medição (90 minutos) | | | 3. ^a Medição (120 minutos) | | |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|------------|-------------------------------------|--|----------|------------------------------|---|----------|------------------------------|--|----------|------------------------------|
| | PEDOT:PSS (mg) | Poli(S-DIB) 10% DIB (mg) | Carbono C65 (mg) | PE (mg) | Área Ativa (cm ²) | I (mA) | V (V) | Is (mW·cm ⁻²) | I (mA) | V (V) | Is (mW·cm ⁻²) | I (mA) | V (V) | Is (mW·cm ⁻²) |
| DSC 1 | ----- | Grafite (convencional) | ----- | | 4,0 | 1,1 | 0,460 | 92,5 | 1,0 | 0,210 | 90,9 | 0,0 | 0,001 | 79,4 |
| DSC 2 | - | - | 20,2 | 5,0 | 4,0 | 0,8 | 0,043 | 92,5 | 1,0 | 0,053 | 90,9 | 1,4 | 0,072 | 79,4 |
| DSC 3 | - | 75,3 | 20,1 | 5,1 | 4,0 | 5,8 | 0,364 | 92,5 | 5,1 | 0,318 | 90,9 | 5,2 | 0,324 | 79,4 |
| DSC 4 | - | 75,2 | - | 5,0 | 4,0 | 0,3 | 0,516 | 92,5 | 0,4 | 0,470 | 90,9 | 0,4 | 0,474 | 79,4 |
| DSC 5 | 75,2 | - | 20,4 | 5,0 | 4,0 | 0,1 | 0,004 | 92,9 | 0,4 | 0,011 | 88,9 | 8,5 | 0,003 | 84,8 |
| DSC 6 | 75,0 | - | - | 5,2 | 4,0 | 4,9 | 0,248 | 92,9 | 2,7 | 0,155 | 88,9 | 2,2 | 0,109 | 84,8 |
| DSC 7 | 37,6 | 37,7 | 20,1 | 5,1 | 4,0 | 5,8 | 0,289 | 92,9 | 4,2 | 0,270 | 88,9 | 3,3 | 0,247 | 84,8 |
| DSC 8 | 37,5 | 37,8 | - | 5,2 | 4,0 | 4,3 | 0,328 | 92,9 | 3,5 | 0,317 | 88,9 | 3,7 | 0,003 | 84,8 |
| | PEDOT:PSS (mg) | Poli(S-DIB) 1/50 RAFT (mg) | Carbono C65 (mg) | PE (mg) | Área Ativa (cm ²) | I (mA) | V (V) | Is (mW·cm ⁻²) | I (mA) | V (V) | Is (mW·cm ⁻²) | I (mA) | V (V) | Is (mW·cm ⁻²) |
| DSC 9 | - | 75,2 | - | 5,1 | 4,0 | 0,4 | 0,296 | 85,1 | 0,2 | 0,336 | 71,4 | 0,3 | 0,389 | 80,2 |
| DSC 10 | - | 75,1 | 20,3 | 5,1 | 4,0 | 1,9 | 0,135 | 85,1 | 2,4 | 0,201 | 71,4 | 2,4 | 0,190 | 80,2 |
| DSC 11 | 37,6 | 37,5 | 20,2 | 5,0 | 4,0 | 0,4 | 0,278 | 85,1 | 0,8 | 0,315 | 71,4 | 0,5 | 0,302 | 80,2 |
| DSC 12 | 37,6 | 37,7 | - | 5,0 | 4,0 | 3,6 | 0,253 | 85,1 | 2,4 | 0,222 | 71,4 | 2,3 | 0,217 | 80,2 |

Para realizar uma análise aos resultados obtidos é necessário ter em conta que estes valores são meramente indicativos da possibilidade de desenvolver mais estudos sobre estes materiais para cátodos de DSC. Devendo-se assinalar que: são células em que todos os seus constituintes foram produzidos com alguma simplicidade; são sistemas abertos e apresentam derrame de eletrólito; as áreas ativas dos fotoelétrodos e do contra elétrodos são elevadas, o que acarreta maiores resistências intrínsecas; a junção entre os filmes do contra elétrodo ao substrato pode ser fraca o que pode reduzir a transferência de cargas entre as duas interfaces; o corante empregue proveio de origens orgânicas e a sua aplicação não foi uniforme e finalmente o método de medição das características definidas da célula pode ser questionável.

Utilizando a DSC 1, com contra elétrodo de grafite, como uma célula de referência torna-se possível estabelecer uma linha de comparação para as restantes células, esta apresentou uma corrente de 1,1 mA e uma tensão de 0,460 V. Tipicamente um DSC tende a apresentar uma tensão de V_{oc} de 0,6 a 0,7 V [53].

Verifica-se que para a DSC 2, contendo apenas carbono C65 e PE, são observados valores abaixo do DSC de referência. O facto da DSC 2 apresentar uma corrente inicial de 0,8 e depois de 1,4 mA na 3.^a medição, deve-se ao facto do carbono ser um catalisador do par redox existente no eletrólito e este último também apresentar alguma atividade reativa quando exposto à radiação, o que permite ter alguma corrente.

A DSC 3, constituída por Poli(S-DIB) 10 % DIB, carbono e polietileno, apresentou valores relevantes de corrente (5,8 mA) e uma tensão de 0,364 V. Já DSC 4, onde foi excluído o carbono condutor. Verifica-se que apresenta uma corrente extremamente baixa (0,3 mA) mas uma tensão superior à DSC 3 (0,516 V). Isto indica que neste cátodo o carbono tem uma participação preponderante, por um lado pelas propriedades condutoras que atribui à mistura com o Poli(S-DIB) 10 % DIB mas também pelas propriedades catalíticas.

Comparando as DSC 5 e 6, fabricadas com PEDOT:PSS, verifica-se um caso oposto ao anterior. O PEDOT:PPS apresenta propriedades condutoras significativas, o que é demonstrado com a DSC 6, mas quando é adicionado carbono à mistura, como se pode verificar pela DSC 5, esta deixa de debitar tensão e corrente. Isto poderá ser devido à forma com o PEDOT:PSS e o carbono condutor se ligam para formar o filme e da ligação estabelecida ao substrato.

Nas DSC 7 e 8, em que foi combinado carbono condutor, PEDOT:PSS e Poli(S-DIB) 10 % DIB, verifica-se que estas apresentaram um comportamento muito semelhante. Contudo, a DSC 8 deixou de debitar tensão mas apresentava um valor de corrente elevado para essa tensão na última medição.

Nas DSC 9 e 10 foi utilizado Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT e, tal como se verificou nas DSC 3 e 4, a existência de carbono interfere com as propriedades do filme do contra elétrodo. Todavia, a corrente e a tensão da DSC 10 é muito inferior à DSC 3, o que poderá indicar diferenças entre os dois polímeros.

No que diz respeito às DSC 11 e 12, que combinaram Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT, PEDOT:PSS e carbono condutor, verifica-se que estas apresentaram comportamentos diferentes. A DSC 11 debitava uma corrente de 0,4 mA, já por sua vez, a DSC 12 fornecia uma corrente de 3,6 mA. Podendo esta diferença estar mais uma vez associada à utilização do carbono condutor no contra elétrodo. Comparando a DSC 12 com a DSC 8 pode-se ver que existe uma ligeira diferença entre a corrente e a tensão gerada pelas duas células, o que poderá indicar, uma vez mais, possíveis diferenças entre os copolímeros de enxofre quando utilizados neste tipo de aplicação.

6.3. Materiais baseados em copolímeros de enxofre para aplicações em ótica de IV

A investigação em polímeros com elevado índice refrativo (HRIP – *High-refractive-index-polymers*) tem-se demarcado devido ao grande potencial em aplicações na optoelectrónica como por exemplo: substratos de elevado desempenho para displays; adesivos óticos ou encapsulamento de díodos de emissão de luz orgânicos (OLED – *Organic light-emitting diode devices*); revestimentos antirrefletivos; componentes contendo microlentes para dispositivos de carga acoplada (CCD - *Charge-coupled device*) ou para semicondutores de metal-óxido complementar (CMOS - *Complementary metal-oxide-semiconductor*) e sensores de imagem de contato (CIS - *Contact Image Sensors*). Tipicamente, os polímeros convencionais apresentam índices refrativos (n) na ordem dos 1,30-1,70 porém, neste tipo de aplicações são exigidos polímeros com índices refrativos na ordem dos 1,70, até mesmo 1,80 [62, 63, 64, 65].

Na produção dos copolímeros verificava-se que para teores de enxofre entre os 20% a 50%, estes materiais apresentavam-se com o aspeto de vidros vermelhos com

alguma transparência, o que despoletou o interesse deste copolímero como um HRIP. É contudo curioso o facto de as ligações S-S do enxofre serem inativas no infravermelho próximo ($14.290-4.000\text{ cm}^{-1}$) e infravermelho médio ($4.000-200\text{ cm}^{-1}$). Testes elaborados a estes copolímeros, contendo teores de enxofre entre os 20% a 50 %, foram indicados contendo índices de refração na ordem dos 1,80 [62, 64, 66, 67, 68].

Uma vez que os copolímeros sintetizados com 35% e 50% de enxofre também formaram materiais de aspeto vítreo de coloração vermelha, foi estabelecida a seguinte ordem de trabalhos: analisar alguns dos copolímeros sintetizados, enxofre e do DIB por Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e produzir uma lente com o copolímeros Poli(S-DIB) 50 % DIB.

6.3.1. Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos copolímeros Poli(S-DIB)

Para analisar o comportamento do espectro IV dos copolímeros por Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi necessário numa primeira fase preparar as amostras de copolímero a analisar. Para esta análise foram utilizados os copolímeros: Poli(S-DIB) 4; Poli(S-DIB) 6; Poli(S-DIB) 9; Poli(S-DIB) 10; Poli(S-DIB) 11; Poli(S-DIB) 12 e enxofre. Neste sentido, foram preparados aproximadamente 0,2 g de enxofre de cada copolímero selecionado. Foram previamente pulverizados em almofariz, e posteriormente colocados em caixas de Petri cobertas com película de alumínio perfurada. Estas amostras foram colocadas na câmara de vácuo (Vacucell, *MMM Grup*) a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 0,4 bar por 12 horas com intuito de retirar o máximo de humidade possível.

Após o período de secagem, foi utilizado o método típico para a produção de amostras sólidas em FTIR, sendo preparadas misturas de KBr (175 - 225 mg) e de amostra (2 - 4 mg) num almofariz de ágata. O aspeto da mistura pode ser observado na Figura 6.31.

Com essas misturas foram preparados os *pellets* de 13 mm utilizando o molde evacuável, bomba hidráulica e a prensa hidráulica aplicando uma pressão entre 8 a 10 toneladas. O aspeto final dos *pellets* produzidos é observável na Figura 6.32.



Figura 6.31: Mistura de KBr e Poli(S-DIB) 4 para produção de *pellets* para análise de Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).



Figura 6.32: *Pellets* para análises Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) - a) S₈; b) Poli(S-DIB) 4; c) Poli(S-DIB) 6; d) Poli(S-DIB) 9; e) Poli(S-DIB) 10; f) Poli(S-DIB) 11; g) Poli(S-DIB) 12.

Estes *pellets* foram submetidos ao espectrómetro MB *series* da marca *ABB Bomem*, utilizado um suporte de disco com 13 mm. Para a análise do DIB foi a célula OMNI-CELL da *Specac* indicada para análise de líquidos com janelas de cristais de NaCl, entre as quais foi colocado o líquido. Desta análise resultou os espectros IV apresentados na Figura 6.33 onde é feita a comparação entre o monómero DIB, enxofre e os copolímeros.

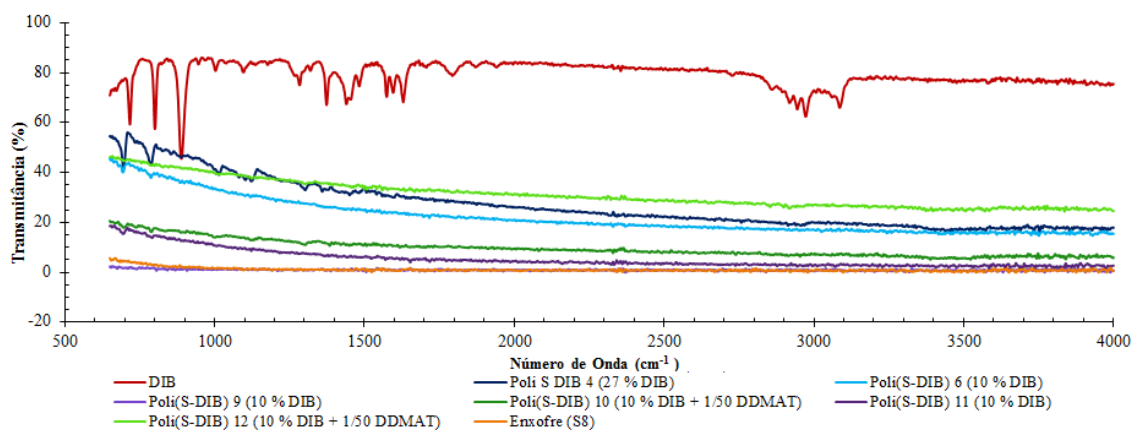


Figura 6.33: Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) - 1,3- diisopropenilbenzeno (DIB); Poli(S-DIB) 4, Poli(S-DIB) 6; Poli(S-DIB) 9; Poli(S-DIB) 10; Poli(S-DIB) 11; Poli(S-DIB) 12; Enxofre (S₈).

Analisando os espectros, verifica-se que de facto o enxofre não apresenta atividade no comprimento de onda analisado como seria espectável devido às ligações S-S. Analisando o espectro IV do Poli(S-DIB) 4 que contém 27% de DIB e o Poli(S-

DIB) 6 que apresenta 10% de DIB é observável o comportamento conjunto do DIB com o enxofre no copolímero. Pode-se afirmar assim, que é devido a esta conjugação das propriedades do DIB e do enxofre que se torna possível explorar estes copolímeros para aplicações óticas. No que diz respeito aos copolímeros com agente RAFT estes apresentam um espectro muito semelhante ao do Poli(S-DIB) 6, tendo em conta que contém uma fração de $1/50$ de agente RAFT.

6.3.2. Produção da lente e resultados

Para a produção da lente, foi necessário sintetizar o Poli(S-DIB) 50 % DIB. A seleção deste copolímero deveu-se ao facto de apresentar melhores características como material vítreo e transparência, mas também por solidificar quando exposto à temperatura ambiente, o que permitia verter a mistura reacional do vial para o molde. Depois de colocado a mistura reacional no molde, este foi colocado na estufa a 70 °C de forma a permitir que a mistura reacional adquirisse a forma convexa desejada em 24 horas. O resultado obtido depois deste processo é apresentado na Figura 6.34.

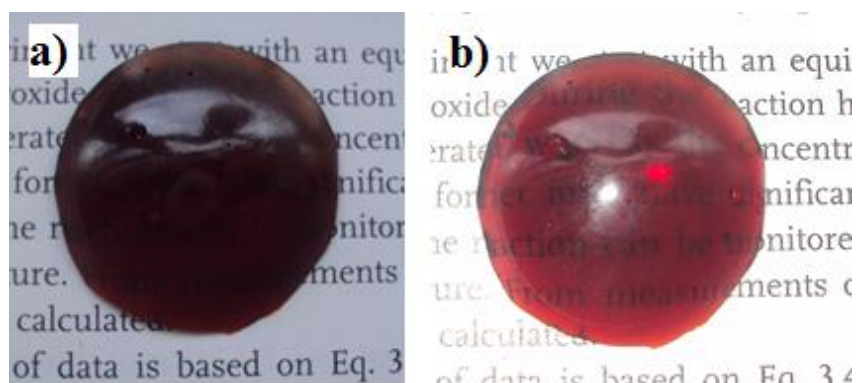


Figura 6.34: Visualização de excerto de um texto através da lente produzida - a) sem *flash*; b) com *flash*.

Por último, utilizou-se a lente formada com copolímero como uma segunda lente da máquina fotográfica. Com esta montagem foi fotografada a face de um indivíduo e o seu perfil lateral como se pode observar na Figura 6.35. A distorção verificada deve-se à espessura e convexidade da lente. A falta de nitidez das imagens deve-se em princípio ao tempo de copolimerização (10 minutos). Se esta tivesse sido interrompida por volta dos 9:00 minutos, o copolímero teria um aspeto mais translúcido, o que seria mais indicado para este tipo de aplicação.

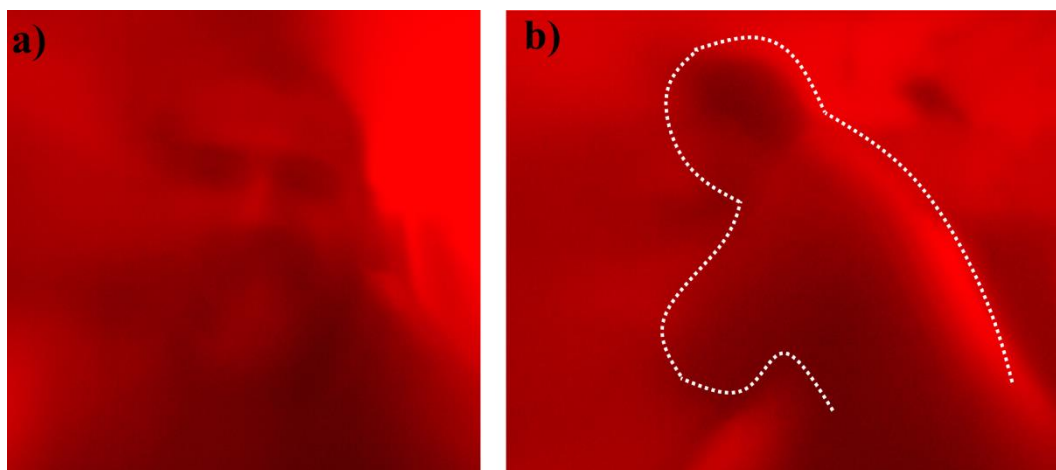


Figura 6.35: Imagens obtidas utilizando a lente de copolímero como segunda lente da câmara fotográfica - a) face de um indivíduo e b) perfil lateral de um indivíduo.

6.4. Conclusões

A utilização de cátodos constituídos por copolímeros Poli(S-DIB) 10 % DIB e o copolímero Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT em sistemas eletroquímicos na presença de eletrólito e de ânodo composto por lítio, permitiu explorar o potencial eletroquímico destes materiais. Nos experimentos realizados verificou-se que estes materiais mostraram ter melhor comportamento eletroquímico que o enxofre, debitando valores de tensão na ordem de 2,5 V a 2,4 V contra 2,1 V fornecidos pelo enxofre. Com base nestes resultados, pode-se afirmar que o comportamento eletroquímico do enxofre consegue ser melhorado quanto utilizado nestes copolímeros.

Os resultados obtidos nas DSC permitiram perceber que os copolímeros à base de enxofre podem ser utilizados em contra elétrodos. Contudo, é necessário melhorar a condutividade destes materiais, uma vez que só foi possível obter um sistema aceitável quando era adicionado um componente com propriedades condutoras. Para além disso, verificou-se que a utilização do PEDOT:PSS combinado com o Poli(S-DIB), aumenta a condutividade deste copolímero, isto é, o PEDOT:PSS é um possível dopante para os copolímeros à base de enxofre, ao ponto de se poder substituir o carbono condutor ou reduzir a quantidade deste material. Perante tais resultados seria importante repetir alguns dos experimentos e variar as frações de cada um dos componentes utilizados no contra elétrodos, aumentar o número de filmes de TiO_2 , bem como aumentar o tempo de *dipping* do corante e encontrar possíveis dopantes para o eletrólito.

Por último, verificou-se que os copolímeros com elevado teor de enxofre (35% a 50%) demonstraram ter propriedades óticas relevantes. Isto é indicativo do seu potencial não só para aplicações óticas comuns mas também para áreas em que são exigidos polímeros de elevado índice refrativo ou características específicas.

Capítulo 7

Conclusões Finais e Trabalhos Futuros

7.1. Conclusões finais

No decorrer da presente dissertação foram realizadas sínteses de vulcanização inversa e polimerização radicalar controlada por intermédio da polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação que se mostraram favoráveis para a produção de copolímeros com elevado teor de enxofre. Foi igualmente possível sintetizar um gel à base de DIB por polimerização térmica recorrendo ao iniciador multifuncional peróxido de benzoílo.

Demonstrou-se a possibilidade de se produzir copolímeros com elevado teor de enxofre por vulcanização inversa utilizando enxofre elementar e o monómero divinílico 1,3-diisopropenilbenzeno. O processo de vulcanização inversa permitiu assim a produção de copolímeros onde foi possível controlar a quantidade de enxofre que é integrado nos novos materiais poliméricos

Ficou comprovado que para copolímeros com percentagens de enxofre entre 95% a 50% é possível obter um material quimicamente estável, processável e que conserva as propriedades eletroquímicas do enxofre como era pretendido. Ficou claramente demonstrado ser possível controlar o processo de vulcanização inversa através da polimerização radicalar controlada por intermédio da polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação, com a vantagem de se controlar ainda a viscosidade dos produtos. A CRP-RAFT torna-se útil no sentido de se poder prolongar o tempo de reação para a escala das horas, uma vez que pela vulcanização inversa a polimerização ocorre quase instantaneamente. Este prolongamento do tempo de polimerização permite, de forma segura, realizar alterações que enriqueçam as propriedades dos produtos sintetizados.

Os copolímeros com elevado teor de enxofre são materiais processáveis apresentando, por isso, uma grande vantagem relativamente à utilização do enxofre elementar. Isto é um claro avanço para a integração destes materiais em cátodos de

baterias Li-S, eliminando alguns dos problemas associados à utilização direta do enxofre elementar nestas aplicações.

No que diz respeito à voltametria cíclica foi possível estabelecer um sistema de análise fiável para análises das propriedades eletroquímicas dos copolímeros recorrendo ao sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Foi possível analisar a importância da concentração do eletrólito, a influência dos eléctrodos nas análises e comparar voltamogramas de eletrólito em condições estacionárias e em hidrodinâmica.

Mostrou-se que as análises aos copolímeros em eletrólito aquoso de HClO_4 eram reprodutíveis. Contudo, este meio de análise não foi favorável para a análise destes materiais, nem do enxofre elementar, uma vez não permitiu evidenciar as propriedades eletroquímicas de ambos os materiais.

Observou-se que recorrendo a meios orgânicos, nomeadamente em DMF, preparado com tiosulfato de amónio e fluoreto de amónio é possível evidenciar algumas propriedades eletroquímicas do enxofre elementar. Recorrendo a um eletrólito composto por DMF e TBAB foi possível estabelecer um sistema eletroquímico de comparação entre os mecanismos eletroquímicos do enxofre e dos copolímeros. Neste eletrólito ficou evidenciado que os copolímeros preservam as propriedades eletroquímicas do enxofre. Observou-se também que devido à estabilidade química que estes materiais apresentam, as propriedades eletroquímicas são mantidas mesmo existindo um interregno significativo entre o momento de síntese e o momento de análise eletroquímica.

Era pretendido explorar a possível redução-oxidação do copolímero na presença de Li_2S . Porém, a existência deste sulfeto no eletrólito não aparenta ter impacto significativo nas propriedades eletroquímicas do copolímero o que poderá ir ao encontro do referido efeito plastificante dos organossulfetos. O sulfeto insolúvel a par de outros polissulfetos são gerados no processo de descarga das baterias, e é sugerido terem impacto no desempenho das baterias Li-S, se isto se verificar noutras condições pode-se estar perante mais uma vantagem dos copolímeros de enxofre.

No que diz respeito às aplicações práticas, observou-se que os copolímeros formam um sistema redox com lítio metálico, originando assim baterias de Li-S funcionais. A utilização dos materiais sintetizados apresentou excelentes resultados

quando comparados com enxofre no mesmo género de sistema. A utilização dos copolímeros em cátodos de DSC mostrou-se favorável quando adicionado a materiais condutores nomeadamente PEDOT:PSS e carbono condutor. O uso isolado dos copolímeros neste tipo de aplicação não teve sucesso devido à reduzida condutividade que estes materiais apresentavam. Por último, os copolímeros apresentavam propriedades óticas a nível de aplicações de infravermelho como foi demonstrado pela análise FTIR, podendo ser utilizado como material poliméricos com elevado índice refrativo.

Os testes realizados por voltametria cíclica aos copolímeros com elevado teor de enxofre permitiram comprovar de forma inequívoca que estes materiais mantêm as mesmas propriedades eletroquímicas do enxofre elementar. Reúnem-se assim as propriedades eletroquímicas do enxofre a um material processável e quimicamente estável.

Finalizando, os sistemas testados demonstraram claramente o potencial de aplicação destes materiais. Para além disso, fica assim justificado o interesse destes materiais no que diz respeito à acumulação de energia em cátodos de baterias de Li-S e na conversão de energia, quando utilizados em cátodos de DSC.

7.2. Trabalhos futuros

Com a produção de polímeros com elevado teor de enxofre ficou resolvida a problemática da processabilidade do enxofre. Todavia, continua a existir a questão da reduzida condutividade do enxofre que é mantida nos copolímeros, sendo por isso uma área de investigação a explorar.

Recentemente foi publicado o artigo *“Improving the Charge Conductance of Elemental Sulfur via Tandem Inverse Vulcanization and Electropolymerization”* reportando a primeira tentativa de melhorar o desempenho em termos de condutividade recorrendo à adição de segmentos de politiofenos no enxofre e copolímeros à base de enxofre. Este processo consiste na vulcanização inversa do S₈ com DIB na presença de estirenos (monómeros) de 3,4-propilenodioxitiofeno (*ProDOT-Sty - styrenic functional 3,4-propylenedioxythiophene*) seguido da eletropolimerização do ProDOT sobre o copolímero [69].

Esta nova linha de investigação torna-se relevante no sentido de se poder desenvolver novos cátodos à base de enxofre, mas com melhores características em termos de condutividade nomeadamente para DSC e baterias de Li-S. Quando as propriedades condutoras destes copolímeros são melhoradas, é possível obter-se melhores resultados de desempenho como foi comprovado nas DSC produzidas neste trabalho.

Para além disso seria importante desenvolver uma linha de investigação paralela no que diz respeito materiais compósitos. A maioria das investigações existentes têm sido realizadas recorrendo ao enxofre elementar como material ativo. Recorrendo aos copolímeros de enxofre, estes permitem-nos trabalhar com material processável que poderá resultar em melhores desempenhos quando utilizados nas estruturas *core-shell* e *yolk-shell* ou nas estruturas à base de carbono (nanotubos, carbono poroso ou grafeno). Isto permitiria criar uma nova geração de cátodos híbridos com possível impacto na área das baterias de Li-S.

Por último, seria importante realizar testes que permitissem estudar as propriedades do gel produzido durante as polimerizações do DIB com iniciadores multifuncionais. Estes trabalhos poderiam ser iniciados com uma nova tentativa de polimerização nas mesmas condições, seguindo-se para polimerizações com iniciadores noutras gamas de temperatura.

Referências Bibliográficas

- [1] Chung, W. J.; Griebel, J. J.; Kim, E. T.; Yoon, H.; Simmonds, A. G.; Ji, H. J.; Dirlam, P. T.; Glass, R. S.; Wie, J. J.; Nguyen, N. A.; Guralnick, B. W.; Park, J.; Somogyi, A.; Theato, P.; Mackay, M. E.; Sung, Y. E.; Char, K.; Pyun, J., *The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials*. Nat Chem, 2013. 5(6): p. 518-524.
- [2] Costa, H., *Produção de Materiais com Aplicações Eletroquímicas Através da Vulcanização Inversa do Enxofre*, in *Energias Renováveis e Eficiência Energética*. 2014, IPB. p. 134.
- [3] Rauchfuss, T., *Under sulfur's spell*. Nat Chem, 2011. 3(8): p. 648-648.
- [4] Chung, W. J.; Simmonds, A. G.; Griebel, J. J.; Kim, E. T.; Suh, H. S.; Shim, I. B.; Glass, R. S.; Loy, D. A.; Theato, P.; Sung, Y. E.; Char, K.; Pyun, J., *Elemental Sulfur as a Reactive Medium for Gold Nanoparticles and Nanocomposite Materials*. Angewandte Chemie-International Edition, 2011. 50(48): p. 11409-11412.
- [5] Fielder, W.L.; Singer, J., *Solubility, Stability, and Electrochemical Studies of Sulfur-sulfide Solutions in Organic Solvents*. 1978: National Aeronautics and Space Administration.
- [6] Wang, Jiulin; Yang, Jun; Nuli, Yanna; Holze, Rudolf, *Room temperature Na/S batteries with sulfur composite cathode materials*. Electrochemistry Communications, 2007. 9(1): p. 31-34.
- [7] Xu, G. Y.; Ding, B.; Pan, J.; Nie, P.; Shen, L. F.; Zhang, X. G., *High performance lithium-sulfur batteries: advances and challenges*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(32): p. 12662-12676.
- [8] Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F., *Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries*. Chemistry of Materials, 2010. 22(3): p. 691-714.

- [9] Lin, Zhan; Li, Gaoran; Li, Zhoupeng; Zhang, Bin, *Developments of Electrolyte Systems for Lithium-Sulfur Batteries: A Review*. *Frontiers in Energy Research*, 2015. 3.
- [10] Pyun, D.C.; Griebel, J.J.; Chung, W.J.; Glass, R.; Norwood, R.A.; Himmelhuber, R.; Simmonds, A.G., *High sulfur content copolymers and composite materials and electrochemical cells and optical elements using them*. 2014, Google Patents.
- [11] Ding, N.; Chien, S. W.; Hor, T. S. A.; Liu, Z. L.; Zong, Y., *Key parameters in design of lithium sulfur batteries*. *Journal of Power Sources*, 2014. 269: p. 111-116.
- [12] Scheers, J.; Fantini, S.; Johansson, P., *A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries*. *Journal of Power Sources*, 2014. 255: p. 204-218.
- [13] Chen, Renjie; Zhao, Teng; Wu, Feng, *From a historic review to horizons beyond: lithium-sulphur batteries run on the wheels*. *Chemical Communications*, 2015. 51(1): p. 18-33.
- [14] Xu, Gui-Liang; Wang, Qi; Fang, Jun-Chuan; Xu, Yue-Feng; Li, Jun-Tao; Huang, Ling; Sun, Shi-Gang, *Tuning the structure and property of nanostructured cathode materials of lithium ion and lithium sulfur batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. 2(47): p. 19941-19962.
- [15] Wang, Jiulin; He, Yu-Shi; Yang, Jun, *Sulfur-Based Composite Cathode Materials for High-Energy Rechargeable Lithium Batteries*. *Adv Mater*, 2015. 27(3): p. 569-575.
- [16] Wu, Feng; Chen, Junzheng; Chen, Renjie; Wu, Shengxian; Li, Li; Chen, Shi; Zhao, Teng, *Sulfur/Polythiophene with a Core/Shell Structure: Synthesis and Electrochemical Properties of the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. 115(13): p. 6057-6063.
- [17] Wu, F.; Wu, S. X.; Chen, R. J.; Chen, J. Z.; Chen, S., *Sulfur-Polythiophene Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2010. 13(4): p. A29-A31.

- [18] Choi, Young-Jin; Chung, Young-Dong; Baek, Chang-Yong; Kim, Ki-Won; Ahn, Hyo-Jun; Ahn, Jou-Hyeon, *Effects of carbon coating on the electrochemical properties of sulfur cathode for lithium/sulfur cell*. Journal of Power Sources, 2008. 184(2): p. 548-552.
- [19] Wang, J. L.; Yang, J.; Wan, C. R.; Du, K.; Xie, J. Y.; Xu, N. X., *Sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries*. Advanced Functional Materials, 2003. 13(6): p. 487-492.
- [20] Wei Seh, Zhi; Li, Weiyang; Cha, Judy J.; Zheng, Guangyuan; Yang, Yuan; McDowell, Matthew T.; Hsu, Po-Chun; Cui, Yi, *Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries*. Nat Commun, 2013. 4: p. 1331.
- [21] Ji, X. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F., *A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries*. Nature Materials, 2009. 8(6): p. 500-506.
- [22] Han, Sang-Cheol; Song, Min-Sang; Lee, Ho; Kim, Hyun-Seok; Ahn, Hyo-Jun; Lee, Jai-Young, *Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Electrochemical Properties of Lithium/Sulfur Rechargeable Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. 150(7): p. A889-A893.
- [23] Wang, H.; Yang, Y.; Liang, Y.; Robinson, J. T.; Li, Y.; Jackson, A.; Cui, Y.; Dai, H., *Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability*. Nano Lett, 2011. 11(7): p. 2644-2647.
- [24] Yu, Guihua; Hu, Liangbing; Liu, Nian; Wang, Huiliang; Vosgueritchian, Michael; Yang, Yuan; Cui, Yi; Bao, Zhenan, *Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/MnO₂ Nanostructured Electrodes by Conductive Wrapping*. Nano Lett, 2011. 11(10): p. 4438-4442.
- [25] Zheng, Shiyou; Wen, Yang; Zhu, Yujie; Han, Zhuo; Wang, Jing; Yang, Junhe; Wang, Chunsheng, *In Situ Sulfur Reduction and Intercalation of Graphite Oxides for Li-S Battery Cathodes*. Advanced Energy Materials, 2014. 4(16): p. 1-9.

- [26] Ji, Xiulei; Evers, Scott; Black, Robert; Nazar, Linda F., *Stabilizing lithium–sulphur cathodes using polysulphide reservoirs*. Nat Commun, 2011. 2: p. 325.
- [27] Jayaprakash, N.; Shen, J.; Moganty, S. S.; Corona, A.; Archer, L. A., *Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries*. Angew Chem Int Ed Engl, 2011. 50(26): p. 5904-5908.
- [28] Xu, Guiyin; Ding, Bing; Nie, Ping; Shen, Laifa; Dou, Hui; Zhang, Xiaogang, *Hierarchically Porous Carbon Encapsulating Sulfur as a Superior Cathode Material for High Performance Lithium–Sulfur Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. 6(1): p. 194-199.
- [29] Cai, W. W.; Li, J.; Zhang, Y. F.; Xu, G. D.; Cheng, H. S., *Minimizing Polysulfide Shuttles in Lithium Sulfur Batteries by Introducing Immobile Lithium Ions into Carbon- Sulfur Nanocomposites*. Chemelectrochem, 2014. 1(10): p. 1662-1666.
- [30] Griebel, Jared J.; Nguyen, Ngoc A.; Astashkin, Andrei V.; Glass, Richard S.; Mackay, Michael E.; Char, Kookheon; Pyun, Jeffrey, *Preparation of Dynamic Covalent Polymers via Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur*. ACS Macro Letters, 2014. 3(12): p. 1258-1261.
- [31] Griebel, J. J.; Li, G. X.; Glass, R. S.; Char, K.; Pyun, J., *Kilogram Scale Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare High Capacity Polymer Electrodes for Li-S Batteries*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2015. 53(2): p. 173-177.
- [32] Gonçalves, Miguel A. D.; Pinto, Virginia D.; Dias, Rolando C. S.; Orzis, Julio H.; Costa, Mário Rui P. F. N., *Nonidealities in Aqueous Suspension Styrene RAFT Polymerization*. 2013: LSRE - Instituto Politécnico de Bragança; LSRE - Fac. Eng. Univ. Porto., p. 45.
- [33] Simmonds, Adam G.; Griebel, Jared J.; Park, Jungjin; Kim, Kwi Ryong; Chung, Woo Jin; Oleshko, Vladimir P.; Kim, Jenny; Kim, Eui Tae; Glass, Richard S.; Soles, Christopher L.; Sung, Yung-Eun; Char, Kookheon; Pyun, Jeffrey, *Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare Polymeric Electrode Materials for Li–S Batteries*. ACS Macro Letters, 2014. 3(3): p. 229-232.

- [34] Tristão, P.; Costa, H.; Kadhivel, P.; Dias, R.C.S.; Costa, M.R.P.F.N., *Synthesis and Testing of Polymer Crosslinked Materials for Applications in Energy Storage and Li-S Batteries*, in *ChemPor 2014 - 12th International Chemical and Biological Engineering Conference*, F. Edições, Editor. 2014: Porto.
- [35] Skoog, Douglas A.; West, Donald M.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R., *Fundamentals of analytical chemistry*. 9th Ed. ed. 2014, Belmont, CA: Cengage - Brooks/Cole.
- [36] Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., *Cyclic Voltammetry*. J Chem Educ, 1983. 60(9): p. 702-706.
- [37] Baldwin, R. P.; Ravichandran, K.; Johnson, R. K., *A Cyclic Voltammetry Experiment for the Instrumental Analysis Laboratory*. J Chem Educ, 1984. 61(9): p. 820-823.
- [38] Mabbott, G. A., *An Introduction to Cyclic Voltammetry*. J Chem Educ, 1983. 60(9): p. 697-702.
- [39] Gonçalves, M. L. S. S., *Métodos instrumentais para análise de soluções: análise quantitativa*. 3.^a Edição ed. 1990: Fundação Calouste Gulbenkian. 789.
- [40] Holze, R., *Experimental electrochemistry : a laboratory textbook*. 2009, Weinheim: Wiley-VCH. 260.
- [41] Lefrou, C.; Fabry, P.; Poignet, J., *Electrochemistry - The Basics, With Examples*. 1 ed. 2012, New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. XVI, 352.
- [42] Evans, A.; Montenegro, M. I.; Pletcher, D., *The electrochemical reduction of sulfur in dimethylformamide*. Energy and Electrochemical Processes for a Cleaner Environment, Proceedings, 2001. 2001(23): p. 396-404.
- [43] Evans, A.; Montenegro, M. I.; Pletcher, D., *The mechanism for the cathodic reduction of sulphur in dimethylformamide: low temperature voltammetry*. Electrochemistry Communications, 2001. 3(9): p. 514-518.

- [44] Manan, N. S. A.; Aldous, L.; Alias, Y.; Murray, P.; Yellowlees, L. J.; Lagunas, M. C.; Hardacre, C., *Electrochemistry of Sulfur and Polysulfides in Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry B, 2011. 115(47): p. 13873-13879.
- [45] Seel, F.; Güttler, H. J.; Simon, G.; Wieckowski, A., *Colored sulfur species in EDP-Solventes*, in *Non-Aqueous Solutions-5*, J.B. Gill, Editor. 1977, Pergamon. p. 45-54.
- [46] Fielder, W.L.; Singer, J., *Solubility, Stability, and Electrochemical Studies of Sulfur-sulfide Solutions in Organic Solvents*. NASA Technical Paper 1245 1978: National Aeronautics and Space Administration - NASA. 40.
- [47] Linden, David; Reddy, Thomas B., *Handbook of batteries*. 3rd ed. McGraw-Hill handbooks. 2002, New York: McGraw-Hill.
- [48] Huggins, Robert A., *Advanced batteries : materials science aspects*. 2009, New York ; London: Springer, 474 p.
- [49] Grätzel, Michael, *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2003. 4(2): p. 145-153.
- [50] Kalyanasundaram, K., *Dye-sensitized Solar Cells*. 2010: EFPL Press.
- [51] Nazeeruddin, Md K.; Baranoff, Etienne; Grätzel, Michael, *Dye-sensitized solar cells: A brief overview*. Solar Energy, 2011. 85(6): p. 1172-1178.
- [52] Ranasinghe, C. S. K.; Wanninayake, W. M. N. M. B.; Kumara, G. R. A.; Rajapakshe, R. M. G.; Sirimanne, P. M., *An enhancement of efficiency of a solid-state dye-sensitized solar cell due to cocktail effect of N719 and black dye*. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2014. 125(2): p. 813-815.
- [53] Mehmood, Umer; Rahman, Saleem-ur; Harrabi, Khalil; Hussein, Ibelwaleed A.; Reddy, B. V. S., *Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells*. Advances in Materials Science and Engineering, 2014. 2014: p. 12.
- [54] Ye, Meidan; Wen, Xiaoru; Wang, Mengye; Iocozzia, James; Zhang, Nan; Lin, Changjian; Lin, Zhiqun, *Recent advances in dye-sensitized solar cells: from*

- photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes*. *Materials Today*, 2015. 18(3): p. 155-162.
- [55] Ramos-Solano, Beatriz; Algar, Elena; Gutierrez-Mañero, Francisco Javier; Bonilla, Alfonso; Lucas, Jose Antonio; García-Seco, Daniel, *Bacterial bioeffectors delay postharvest fungal growth and modify total phenolics, flavonoids and anthocyanins in blackberries*. *LWT - Food Science and Technology*, 2015. 61(2): p. 437-443.
- [56] Hug, Hubert; Bader, Michael; Mair, Peter; Glatzel, Thilo, *Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells*. *Applied Energy*, 2014. 115: p. 216-225.
- [57] Kiya, Y.; Iwata, A.; Sarukawa, T.; Henderson, J. C.; Abruna, H. D., *Poly [dithio-2,5-(1,3,4-thiadiazole)] (PDMcT)-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) composite cathode for high-energy lithium/lithium-ion rechargeable batteries*. *Journal of Power Sources*, 2007. 173(1): p. 522-530.
- [58] Elschner, Andreas, *PEDOT : principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. 2011, Boca Raton, FL: CRC Press. xxi, 355 p.
- [59] Malhotra, B.D., *Handbook of Polymers in Electronics*. 2001: Rapra Technology Limited.
- [60] Skotheim, Terje A.; Reynolds, John R., *Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers : theory, synthesis, properties, and characterization*. 3rd ed. 2007, Boca Raton: CRC Press.
- [61] Karaosmanoglu, H.; Travas-Sejdic, J.; Kilmartin, P. A., *Comparison of Organic and Aqueous Polymerized PEDOT Sensors*. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2014. 604(1): p. 233-239.
- [62] Liu, J. G.; Ueda, M., *High refractive index polymers: fundamental research and practical applications*. *Journal of Materials Chemistry*, 2009. 19(47): p. 8907-8919.

- [63] Liu, J. G.; Nakamura, Y.; Suzuki, Y.; Shibasaki, Y.; Ando, S.; Ueda, M., *Highly refractive and transparent polyimides derived from 4,4'-[m-sulfonylbis(phenylenesulfanyl)]diphthalic anhydride and various sulfur-containing aromatic diamines*. *Macromolecules*, 2007. 40(22): p. 7902-7909.
- [64] Griebel, J. J.; Namnabat, S.; Kim, E. T.; Himmelhuber, R.; Moronta, D. H.; Chung, W. J.; Simmonds, A. G.; Kim, K. J.; van der Laan, J.; Nguyen, N. A.; Dereniak, E. L.; Mackay, M. E.; Char, K.; Glass, R. S.; Norwood, R. A.; Pyun, J., *New infrared transmitting material via inverse vulcanization of elemental sulfur to prepare high refractive index polymers*. *Adv Mater*, 2014. 26(19): p. 3014-3018.
- [65] Okutsu, R.; Ando, S.; Ueda, M., *Sulfur-containing poly(meth)acrylates with high refractive indices and high Abbe's numbers*. *Chemistry of Materials*, 2008. 20(12): p. 4017-4023.
- [66] Barbosa, L. C. A., *Espetroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos*. 1.^a Edição ed. 2007. 186.
- [67] Trofimov, B. A.; Sinegovskaya, L. M.; Gusarova, N. K., *Vibrations of the S-S bond in elemental sulfur and organic polysulfides: a structural guide*. *Journal of Sulfur Chemistry*, 2009. 30(5): p. 518-554.
- [68] Eckert, B.; Steudel, R., *Molecular spectra of sulfur molecules and solid sulfur allotropes*. *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds Ii*, 2003. 231: p. 31-98.
- [69] Dirlam, Philip T.; Simmonds, Adam G.; Shallcross, R. Clayton; Arrington, Kyle J.; Chung, Woo Jin; Griebel, Jared J.; Hill, Lawrence J.; Glass, Richard S.; Char, Kookheon; Pyun, Jeffrey, *Improving the Charge Conductance of Elemental Sulfur via Tandem Inverse Vulcanization and Electropolymerization*. *ACS Macro Letters*, 2015. 4(1): p. 111-114.

Anexos

Anexo I - Estruturas químicas e propriedades dos reagentes utilizados

Tabela A.1: Estruturas químicas e algumas propriedades dos reagentes utilizados.

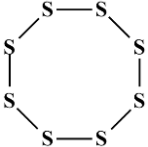
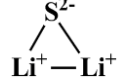
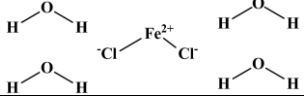
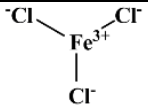
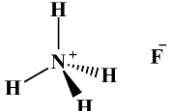
| Reagente | Fórmula Química | Estrutura Química | Ponto de Fusão (°C) | Ponto de Ebulição (°C) | Massa Molecular (g/mol) | Densidade Relativa (g/mL) |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---|---------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Enxofre | S ₈ |  | 118 - 120 | 445 | 256,4 | - |
| Iodo | I ₂ | I—I | 113 | 184 | 253,81 | - |
| Lítio (metálico) | Li | Li | 180 | 1342 | 6,94 | 0,534 |
| Sulfureto de lítio | Li ₂ S |  | - | - | 45,95 | 1,66 |
| Sais | | | | | | |
| Brometo de lítio | LiBr | Li—Br | 550 | - | 86,85 | - |
| Cloreto de ferro (II) tetra-hidratado | FeCl ₂ · 4H ₂ O |  | - | - | 198,84 | - |
| Cloreto de ferro (III) | FeCl ₃ |  | 304 | - | 162,20 | - |
| Fluoreto de amônio | NH ₄ F |  | - | - | 37,04 | - |
| Iodeto potássico | KI | K—I | 681 | - | 166,01 | - |

Tabela A.1: Estruturas químicas e algumas propriedades dos reagentes utilizados (Cont.).

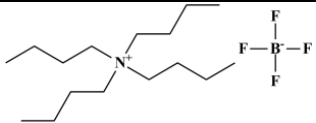
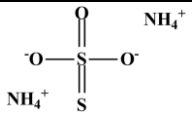
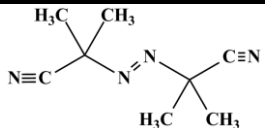
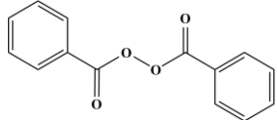
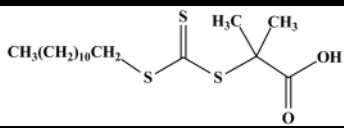
| Reagente | Fórmula Química | Estrutura Química | Ponto de Fusão (°C) | Ponto de Ebulição (°C) | Massa Molecular (g/mol) | Densidade Relativa (g/mL) |
|---|--|--|---------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (TBAB) | $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{BF}_4)$ |  | 155 -161 | - | 329,27 | - |
| Tiosulfato de amônio | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ |  | 150 | - | 148,20 | 1,679 |
| Iniciadores | | | | | | |
| 2, 2'-Azobis (2-metil-propionitrilo) (AIBN) | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ |  | 102 - 104 | - | 164,21 | - |
| Peróxido de benzoílo (BPO) | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ |  | 102-105 | - | 242,23 | - |
| Agente RAFT | | | | | | |
| 2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropanoic acid (DDMAT) | $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_3$ |  | 57 - 63 | - | 364,63 | - |

Tabela A.1: Estruturas químicas e algumas propriedades dos reagentes utilizados (Cont.).

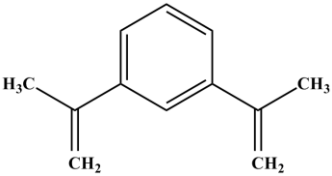
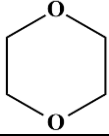
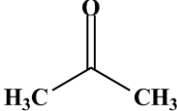
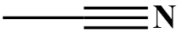
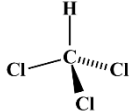
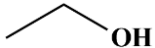
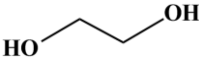
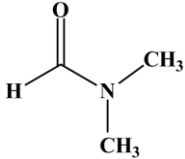
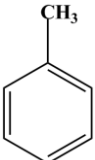
| Reagente | Fórmula Química | Estrutura Química | Ponto de Fusão (°C) | Ponto de Ebulição (°C) | Massa Molecular (g/mol) | Densidade Relativa (g/mL) |
|--------------------------------|---|---|---------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Ácidos | | | | | | |
| Ácido clorídrico | HCl | H—Cl | -27,3 | 48,0 | 36,46 | 1,200 |
| Ácido perclórico | HClO ₄ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{Cl}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ | - | - | 100,46 | 1,670 |
| Solventes Orgânicos | | | | | | |
| 1,3-Diisopropenilbenzeno (DIB) | C ₆ H ₄ [C(CH ₃)=CH ₂] ₂ |  | - | 231 | 158,24 | 0,925 |
| 1,4-Dioxano | C ₄ H ₈ O ₂ |  | 10 - 12 | 100 - 102 | 88,1 | 1,034 |
| Acetona | CH ₃ (CO)CH ₃ |  | -94 | 56 | 58,08 | 0,791 |
| Acetonitrilo (ACN) | CH ₃ CN |  | -48 | 81 - 82 | 41,05 | 0,786 |

Tabela A.1: Estruturas químicas e algumas propriedades dos reagentes utilizados (Cont.).

| Reagente | Fórmula Química | Estrutura Química | Ponto de Fusão (°C) | Ponto de Ebulição (°C) | Massa Molecular (g/mol) | Densidade Relativa (g/mL) |
|----------------------------|-------------------------------------|---|---------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Clorofórmio | CHCl_3 |  | -63 | 60,5 - 61,5 | 119,38 | 1,492 |
| Etanol | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ |  | -114 | 78 | 46,07 | 0,790 |
| Etilenoglicol | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |  | -13 | 195 - 198 | 62,07 | 1,113 |
| N,N-Dimetilformamida (DMF) | $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ |  | -61 | 153 | 73,09 | 0,944 |
| Tolueno | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ |  | -93 | 110 - 111 | 92,14 | 0,865 |

Anexo II - Cálculo efetuados na preparação dos copolímeros Poli(S-DIB)

Este anexo apresenta os cálculos realizados para a determinação das quantidades mássicas dos reagentes utilizados nas copolimerizações por Vulcanização Inversa e por polimerização radicalar controlada (CRP) – RAFT.

Tabela A.2: Algumas propriedades utilizadas nos cálculos das reações de síntese dos polímeros.

| Compostos | Massa Molar (g/mol) | Ponto de Fusão (°C) | Ponto de Ebulição (°C) | Densidade (g/ml) |
|----------------------|---------------------|---------------------|------------------------|------------------|
| S₈ | 256,4 | 118 a 120 | 445 | - |
| S | 32,05 | - | - | - |
| DIB | 158,24 | - | 231 | 0,925 |

Reações de Vulcanização Inversa

- Fração mássica de 5 % de DIB**

$$\text{Massa S} = 4,75 \text{ g} \quad n_{\text{S}_8} = \frac{m}{M} = \frac{4,75 \text{ [g]}}{256,4 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} = 0,01852 \text{ mol} = 18,5 \text{ mmol}$$

$$\text{Massa DIB} = 0,25 \text{ g} = 1,58 \text{ mmol} \quad \rho = \frac{m}{v} \leftrightarrow v = \frac{m}{\rho} = \frac{0,25 \text{ [g]}}{0,925 \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]} = 0,27 \text{ ml}$$

$$\text{Fração mássica de DIB} = \frac{m \text{ de DIB [g]}}{m \text{ de DIB [g]} + m \text{ de S [g]}} = \frac{0,25 \text{ [g]}}{0,25 \text{ [g]} + 4,75 \text{ [g]}} = 5\%$$

- Fração mássica de 10% de DIB**

$$\text{Massa S} = 4,50 \text{ g} \quad n_{\text{S}_8} = \frac{m}{M} = \frac{4,50 \text{ [g]}}{256,4 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} = 0,01755 \text{ mol} = 17,6 \text{ mmol}$$

$$\text{Massa DIB} = 0,50 \text{ g} = 3,16 \text{ mmol} \quad \rho = \frac{m}{v} \leftrightarrow v = \frac{m}{\rho} = \frac{0,50 \text{ [g]}}{0,925 \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]} = 0,54 \text{ ml}$$

$$\text{Fração mássica de DIB} = \frac{m \text{ de DIB [g]}}{m \text{ de DIB [g]} + m \text{ de S [g]}} = \frac{0,50 \text{ [g]}}{0,50 \text{ [g]} + 4,50 \text{ [g]}} = 10\%$$

Copolimerizações via RAFT**Pressuposto (padrão) → 1 mol de RAFT/radical**

- **Agentes RAFT**

$$\text{N.º de moles de } S_8 = 0,017550702$$

$$\text{N.º de moles de agente RAFT} = 2 \times \text{n.º de moles de } S_8 = 2 \times 0,017550702 =$$

$$= 0,035101404 \text{ mol}$$

- **Agente RAFT DDMAT ($1/50$)**

$$\begin{aligned} \text{Massa de DDMAT} &= \frac{\text{N.º de moles de agente RAFT} \times M_{\text{DDMAT}}}{50} = \frac{0,035101404 \times 364,63}{50} = \\ &= 0,255980499 \text{ g} = 255,980 = 256 \text{ mg} \end{aligned}$$

Anexo III - Cálculos para a determinação das massas de solutos das soluções preparadas

O presente anexo resume os cálculos que tiveram na base da preparação das várias soluções utilizadas ao longo deste trabalho.

- **Solução S1: 0,5 M de HCl, 0,1 M de FeCl₃ e 0,1 M FeCl₂ · 4H₂O (S1)**

Preparação para a solução aquosa de 0,5 M de HCl:

Volume de Solução: 50 mL;

Massa molecular (MW) do HCl = 36,7 g/mol;

Concentração Molar $1000 \times \frac{36,7}{MW}$: $= 1000 \times \frac{36,7}{36,7} = 10,0 \text{ M (mol/L)}$;

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$V_1 = \frac{C_1}{C_2} \times V_2 = \frac{0,5 \text{ [M]}}{10,0 \text{ [M]}} \times 50 \text{ [ml]} = 2,5 \text{ ml HCl}$$

Volume de HCl: 2,5 mL;

Volume de água DI: 47,5 mL.

Massa das espécies eletroquímicas

$$C = \frac{n}{V} \quad (=) \quad 0,1 \text{ [M]} = \frac{n \text{ [mol]}}{0,050 \text{ [L]}} \quad (=) \quad n = 0,005 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{MW_{\text{FeCl}_3}} \quad (=) \quad 0,005 \text{ [mol]} = \frac{m_{\text{FeCl}_3} \text{ [g]}}{162,2 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad (=) \quad m_{\text{FeCl}_3} = 0,8110 \text{ g}$$

$$n = \frac{m_{\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}{MW_{\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}} \quad (=) \quad 0,005 \text{ [mol]} = \frac{m_{\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \text{ [g]}}{197,84 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad (=) \quad m_{\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 0,9892 \text{ g}$$

Massa pretendida de FeCl₃: 0,8110 g.

Massa pesada de FeCl₃: 0,8124 g.

Massa de FeCl₂ · 4H₂O: 0,9892 g.

Massa pesada de FeCl₂ · 4H₂O: 0,9890 g.

- **Solução S2: 0,5 M de HCl, 0,05 M de FeCl₃ e 0,05 M FeCl₂ · 4H₂O (S1)**

Volume de Solução: 50 mL;

Massa pretendida de FeCl₃: 0,4055 g. Massa pesada de FeCl₃: 0,4084 g.

Massa de FeCl₂ · 4H₂O: 0,4946 g. Massa pesada de FeCl₂ · 4H₂O: 0,4946 g.

Volume de HCl: 2,5 mL;

Volume de água DI: 47,5 mL.

- **Solução aquosa de 0,1 M de ácido perclórico (HClO₄)**

Volume de Solução: 35 mL;

Solução aquosa de ácido perclórico a 70%;

Massa volúmica da solução 1,67 g/cm³;

$$C = \frac{n}{V} \quad (=) \quad 0,1 \text{ [M]} = \frac{n \text{ [mol]}}{0,035 \text{ [L]}} \quad (=) \quad n = 0,0035 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m_{\text{HClO}_4}}{MW_{\text{HClO}_4}} \quad (=) \quad 0,0035 \text{ [mol]} = \frac{m_{\text{HClO}_4} \text{ [g]}}{100,46 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad (=) \quad m_{\text{HClO}_4} = 0,352 \text{ g}$$

Sabendo que:

| | | |
|------------------------|---|-----------------------------------|
| 100 g de solução | - | 70 g de soluto HClO ₄ |
| X g de solução | - | 0,352 de soluto HClO ₄ |
| X = 0,503 g de solução | | |

| | | |
|----------------------------|---|--------------------------------|
| 1,67 g de solução | - | 1 cm ³ |
| 0,502 g de solução | - | X' de soluto HClO ₄ |
| X' = 0,301 cm ³ | | |

$$X' = 0,301 \text{ cm}^3 \Rightarrow 0,301 \text{ mL} \Rightarrow 0,30 \text{ ml de solução aquosa de HClO}_4 \text{ a } 70\%.$$

- **Solução de 35 mL de DMF e 2 mM S₈**

$$C = \frac{n}{V} \quad (=) \quad 0,001 \text{ [M]} = \frac{n \text{ [mol]}}{0,035 \text{ [L]}} \quad (=) \quad n = 0,00007 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m_{S_8}}{MW_{S_8}} \quad (=) \quad 0,00007 \text{ [mol]} = \frac{m_{S_8} \text{ [g]}}{256,4 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad (=) \quad m_{S_8} = 18 \text{ mg}$$

- **Solução de 35 mL de DMF, 0,1 M NH₄F e 2 mM S₈**

Massa pretendida de S₈: 18 mg.

Massa pesada de S₈: 18,3 mg.

Massa pretendida de NH₄F: 0,130 g.

Massa pesada de NH₄F: 0,1307 g.

$$C = \frac{n}{V} \quad (=) \quad 0,1 \text{ [M]} = \frac{n \text{ [mol]}}{0,035 \text{ [L]}} \quad (=) \quad n = 0,0035 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m_{NH_4F}}{MW_{NH_4F}} \quad (=) \quad 0,0035 \text{ [mol]} = \frac{m_{NH_4F} \text{ [g]}}{37,04 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad (=) \quad m_{NH_4F} = 0,130 \text{ g}$$

- **Solução de 35 mL de DMF, 0,1 M LiBr e 2 mM S₈**

Massa pretendida de S₈: 18 mg.

Massa pesada de S₈: 18,4 mg.

Massa pretendida de LiBr 0,304 g.

Massa pesada de LiBr: 0,3047 g.

$$C = \frac{n}{V} \quad (=) \quad 0,1 \text{ [M]} = \frac{n \text{ [mol]}}{0,035 \text{ [L]}} \quad (=) \quad n = 0,0035 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m_{LiBr}}{MW_{LiBr}} \quad (=) \quad 0,0035 \text{ [mol]} = \frac{m_{LiBr} \text{ [g]}}{86,85 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad (=) \quad m_{LiBr} = 0,304 \text{ g}$$

- **Solução de 35 mL de DMF, 0,1 M (NH₄)₂S₂O₃ e 2 mM S₈**

Massa pretendida de S₈: 18 mg.

Massa pesada de S₈: 18,2 mg.

Massa pretendida de (NH₄)₂S₂O₃: 0,519 g. Massa pesada de (NH₄)₂S₂O₃: 0,5198 g.

$$C = \frac{n}{V} \quad (=) \quad 0,1 \text{ [M]} = \frac{n \text{ [mol]}}{0,035 \text{ [L]}} \quad (=) \quad n = 0,0035 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{O}_3\text{S}_2}}{\text{MW}_{(\text{NH}_4)_2\text{O}_3\text{S}_2}} (=) 0,0035 \text{ [mol]} = \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{O}_3\text{S}_2} \text{ [g]}}{148,20 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} (=) m_{(\text{NH}_4)_2\text{O}_3\text{S}_2} = 0,519 \text{ g}$$

- **Solução de 35 mL de DMF, 0,1M TBAB e 2 mM S₈**

Massa pretendida de S₈: 18 mg.

Massa pesada de S₈: 18,2g.

Massa pretendida de TBAB: 1,152 g.

Massa pesada de TBAB: 1,153 g.

$$C = \frac{n}{V} (=) 0,1 \text{ [M]} = \frac{n \text{ [mol]}}{0,035 \text{ [L]}} (=) n = 0,0035 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m_{\text{TBAB}}}{\text{MW}_{\text{TBAB}}} (=) 0,0035 \text{ [mol]} = \frac{m_{\text{TBAB}} \text{ [g]}}{329,27 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} (=) m_{\text{TBAB}} = 1,152 \text{ g}$$

- **Solução de 20 mL de Acetonitrilo 0,05 M I₂ de 0,5 M KI**

Massa pretendida de I₂: 0,2581 g.

Massa pesada de I₂: 0,2540 g.

Massa pretendida de KI: 1,6601 g.

Massa pesada de KI: 1,6733g.

$$C = \frac{n}{V} (=) 0,05 \text{ [M]} = \frac{n \text{ [mol]}}{0,020 \text{ [L]}} (=) n = 0,001 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m_{\text{I}_2}}{\text{MW}_{\text{I}_2}} (=) 0,001 \text{ [mol]} = \frac{m_{\text{I}_2} \text{ [g]}}{253,81 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} (=) m_{\text{I}_2} = 0,25381 \text{ g}$$

$$C = \frac{n}{V} (=) 0,5 \text{ [M]} = \frac{n \text{ [mol]}}{0,020 \text{ [L]}} (=) n = 0,001 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m_{\text{KI}}}{\text{MW}_{\text{KI}}} (=) 0,01 \text{ [mol]} = \frac{m_{\text{KI}} \text{ [g]}}{166,01 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} (=) m_{\text{KI}} = 1,6601 \text{ g}$$

- **Solução de 20 mL de Etilenoglicol 0,05 M I₂ de 0,5 M KI**

Massa pretendida de I₂: 0,2581 g.

Massa pesada de I₂: 0,2539 g.

Massa pretendida de KI: 1,6601 g.

Massa pesada de KI: 1,6687 g.

- **Solução de 10 mL de 1,4-dioxano e 1,0 M LiBr**

Massa pretendida de LiBr: 0,8685 g.

Massa pesada de LiBr: 0,8687 g.

$$C = \frac{n}{V} \quad (=) \quad 1,0 \text{ [M]} = \frac{n \text{ [mol]}}{0,01 \text{ [L]}} \quad (=) \quad n = 0,01 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m_{\text{LiBr}}}{\text{MW}_{\text{LiBr}}} \quad (=) \quad 0,01 \text{ [mol]} = \frac{m_{\text{LiBr}} \text{ [g]}}{86,85 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad (=) \quad m_{\text{LiBr}} = 0,8685 \text{ g}$$

- **Solução de 10 mL de DMF e 1,0 M LiBr**

Massa pretendida de LiBr: 0,8685 g.

Massa pesada de LiBr: 0,8686 g.

Anexo IV - Pesagens dos constituintes das pastas para análise CV

Este anexo reúne todas as pesagens realizadas aos constituintes das pastas utilizadas para análise das propriedades eletroquímicas dos copolímeros e enxofre.

Tabela A.3: Pesagens dos constituintes das pastas para análise de voltametria cíclica do enxofre e dos copolímeros Poli(S-DIB) 6, Poli(S-DIB) 9, Poli(S-DIB) 10, Poli(S-DIB) 11 e Poli(S-DIB) 12 em eletrólito aquoso de 0,1 M de ácido perclórico.

| Copolímero (Teste de reprodutibilidade) | Material ativo (75 %) mg | Carbono C65 (20 %) mg | PE (5 %) mg | Massa total mg |
|--|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------------|
| - | - | 10,3 | 2,6 | 12,9 |
| - (1. ^a) | - | 10,1 | 2,5 | 12,6 |
| - (2. ^a) | - | 10,0 | 2,6 | 12,6 |
| Enxofre | 37,7 | 10,1 | 2,6 | 50,4 |
| Enxofre (1.^a) | 37,7 | 10,0 | 2,6 | 50,3 |
| Enxofre (2.^a) | 37,5 | 10,1 | 2,5 | 50,1 |
| Poli(S-DIB) 6 | 37,6 | 10,0 | 2,6 | 50,2 |
| Poli(S-DIB) 6 (1.^a) | 37,7 | 10,0 | 2,6 | 50,3 |
| Poli(S-DIB) 6 (2.^a) | 37,6 | 10,1 | 2,6 | 50,3 |
| Poli(S-DIB) 9 | 37,5 | 10,0 | 2,6 | 50,1 |
| Poli(S-DIB) 9 (1.^a) | 37,6 | 10,0 | 2,6 | 50,2 |
| Poli(S-DIB) 9 (2.^a) | 37,6 | 10,1 | 2,5 | 50,2 |
| Poli(S-DIB) 10 | 37,5 | 10,1 | 2,5 | 50,1 |
| Poli(S-DIB) 10 (1.^a) | 37,5 | 10,1 | 2,5 | 50,1 |
| Poli(S-DIB) 10 (2.^a) | 37,6 | 10,0 | 2,6 | 50,2 |
| Poli(S-DIB) 11 | 37,6 | 10,0 | 2,6 | 50,2 |
| Poli(S-DIB) 11 (1.^a) | 37,5 | 10,1 | 2,6 | 50,2 |
| Poli(S-DIB) 11 (2.^a) | 37,5 | 10,2 | 2,6 | 50,3 |
| Poli(S-DIB) 12 | 37,5 | 10,0 | 2,6 | 50,1 |
| Poli(S-DIB) 12 (1.^a) | 37,7 | 10,1 | 2,6 | 50,4 |
| Poli(S-DIB) 12 (2.^a) | 37,7 | 10,0 | 2,7 | 50,4 |

Tabela A.4: Pesagens dos constituintes das pastas para análise de voltametria cíclica dos copolímeros Poli(S-DIB) 6, Poli(S-DIB) 9, Poli(S-DIB) 10, Poli(S-DIB) 11 e Poli(S-DIB) 12 em eletrólito de 0,1 M TBAB e DMF.

| Copolímero | Material ativo (75 %) mg | Carbono C65 (20 %) mg | PE (5 %) mg | Massa total mg |
|-----------------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------------|
| - | - | 10,3 | 2,6 | 12,9 |
| Poli(S-DIB) 6 | 37,6 | 10,4 | 2,7 | 50,7 |
| Poli(S-DIB) 9 | 37,9 | 10,0 | 2,6 | 50,6 |
| Poli(S-DIB) 10 | 38,2 | 10,2 | 2,6 | 50,9 |
| Poli(S-DIB) 11 | 38,1 | 10,2 | 2,5 | 50,8 |
| Poli(S-DIB) 12 | 38,2 | 10,4 | 2,5 | 51,1 |

Tabela A.5: Pesagens dos constituintes das pastas para análise de voltametria cíclica dos copolímeros Poli(S-DIB) 5 % DIB, Poli(S-DIB) 10 % DIB, Poli(S-DIB) 35 % DIB, Poli(S-DIB) 50 % DIB e Poli(S-DIB) 75 % DIB em eletrólito de 0,1 M TBAB e DMF.

| Copolímero | Material ativo (75 %) mg | Carbono C65 (20 %) mg | PE (5 %) mg | Massa total mg |
|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------------|
| Poli(S-DIB) 5 % DIB | 37,6 | 10,3 | 2,5 | 50,4 |
| Poli(S-DIB) 10 % DIB | 38,1 | 10,4 | 2,6 | 51,1 |
| Poli(S-DIB) 35 % DIB | 37,8 | 10,1 | 2,5 | 50,4 |
| Poli(S-DIB) 50 % DIB | 37,9 | 10,0 | 2,5 | 50,4 |
| Poli(S-DIB) 75 % DIB | 38,0 | 10,2 | 2,7 | 50,9 |

Tabela A.6: Pesagens dos constituintes das pastas para análise de voltametria cíclica dos *samplings* dos copolímeros Poli(S-DIB) $1/25$ RAFT, Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT e Poli(S-DIB) $1/100$ RAFT em eletrólito de 0,1 M TBAB e DMF.

| Copolímero/Amostra | Material ativo (75 %) mg | Carbono C65 (20 %) mg | PE (5 %) mg | Massa total mg | |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------|----------------|------|
| Poli(S-DIB) $1/25$ RAFT | 15 Minutos | 37,6 | 10,2 | 2,5 | 50,3 |
| | 30 Minutos | 37,5 | 10,3 | 2,7 | 50,5 |
| | 1 Hora | 37,8 | 10,1 | 2,6 | 50,5 |
| | 2 Horas | 38,0 | 10,2 | 2,7 | 50,9 |
| | 4 Horas | 37,9 | 10,2 | 2,6 | 50,7 |
| | 6 Horas | 38,0 | 10,3 | 2,5 | 50,8 |
| Poli(S-DIB) $1/50$ RAFT | 15 Minutos | 37,6 | 10,4 | 2,7 | 50,7 |
| | 30 Minutos | 37,8 | 10,1 | 2,5 | 50,4 |
| | 1 Hora | 37,7 | 10,2 | 2,7 | 50,5 |
| | 2 Horas | 37,9 | 10,1 | 2,7 | 50,6 |
| | 4 Horas | 37,8 | 10,1 | 2,5 | 50,5 |
| | 6 Horas | 37,7 | 10,4 | 2,7 | 50,7 |
| Poli(S-DIB) $1/100$ RAFT | 15 Minutos | 38,0 | 10,1 | 2,5 | 50,6 |
| | 30 Minutos | 37,9 | 10,2 | 2,6 | 50,7 |
| | 1 Hora | 38,3 | 10,1 | 2,5 | 50,9 |
| | 2 Horas | 37,9 | 10,0 | 2,6 | 50,5 |
| | 4 Horas | 37,9 | 10,1 | 2,6 | 50,6 |
| | 6 Horas | 37,6 | 10,2 | 2,5 | 50,3 |

Anexo V - Voltamogramas cíclicos em eletrólito aquoso de HClO_4

O presente anexo apresenta os voltamogramas cíclicos aquando da análise de reprodutibilidade do enxofre e copolímeros em meio aquoso.

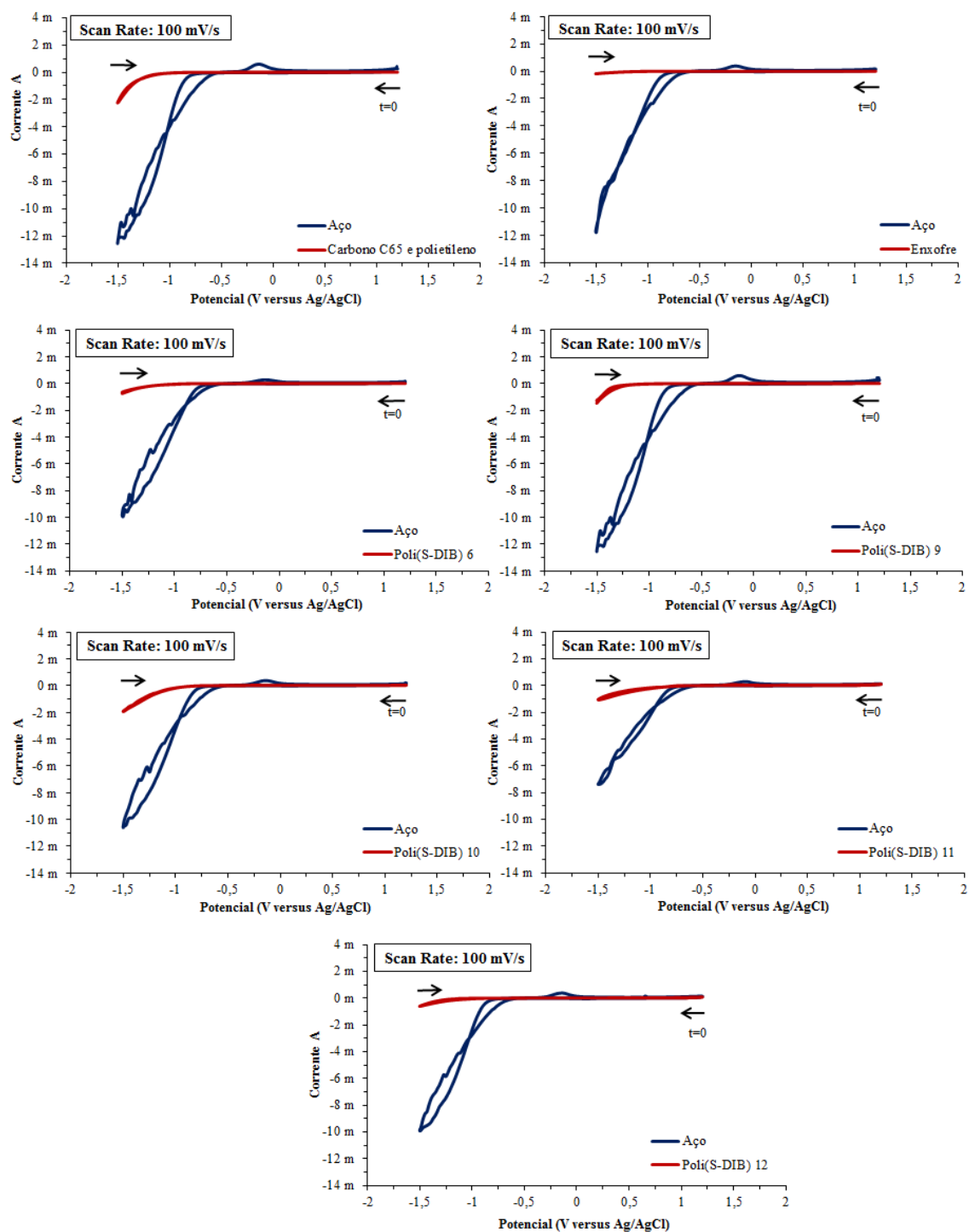


Figura A.1: Voltamogramas cíclico em solução aquosa de 0,1 M HClO_4 com varrimento a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de aço (WE) a 25 °C com - a) pasta contendo Poli(S-DIB) 6; b) pasta contendo Poli(S-DIB) 9; c) pasta contendo Poli(S-DIB) 10 d); pasta contendo Poli(S-DIB) 11; e) pasta contendo Poli(S-DIB) 12 (1.º análise de reprodutibilidade).

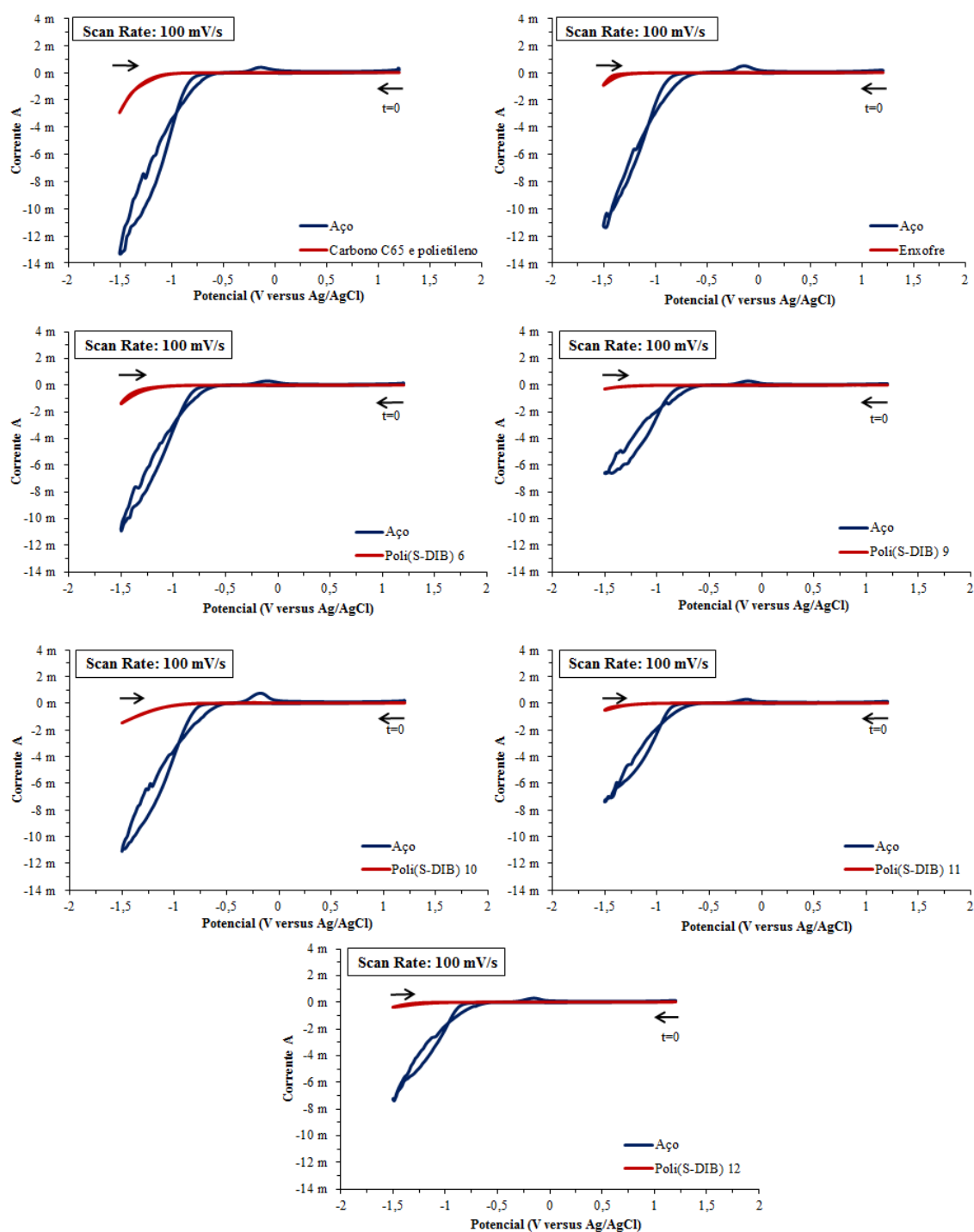


Figura A.2: Voltamogramas cíclico em solução aquosa de 0,1 M HClO_4 com varrimento a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de aço (WE) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com - a) pasta contendo Poli(S-DIB) 6; b) pasta contendo Poli(S-DIB) 9; c) pasta contendo Poli(S-DIB) 10 d); pasta contendo Poli(S-DIB) 11; e) pasta contendo Poli(S-DIB) 12 (2.^a análise de reprodutibilidade).

Anexo VI - Voltamogramas cíclicos dos copolímeros com diferentes teores de DIB em 0,1 M TBAB e DMF

O presente anexo apresenta os voltamogramas cíclicos (1.º e 2.º ciclo) para cada copolímero com diferentes teores de DIB.

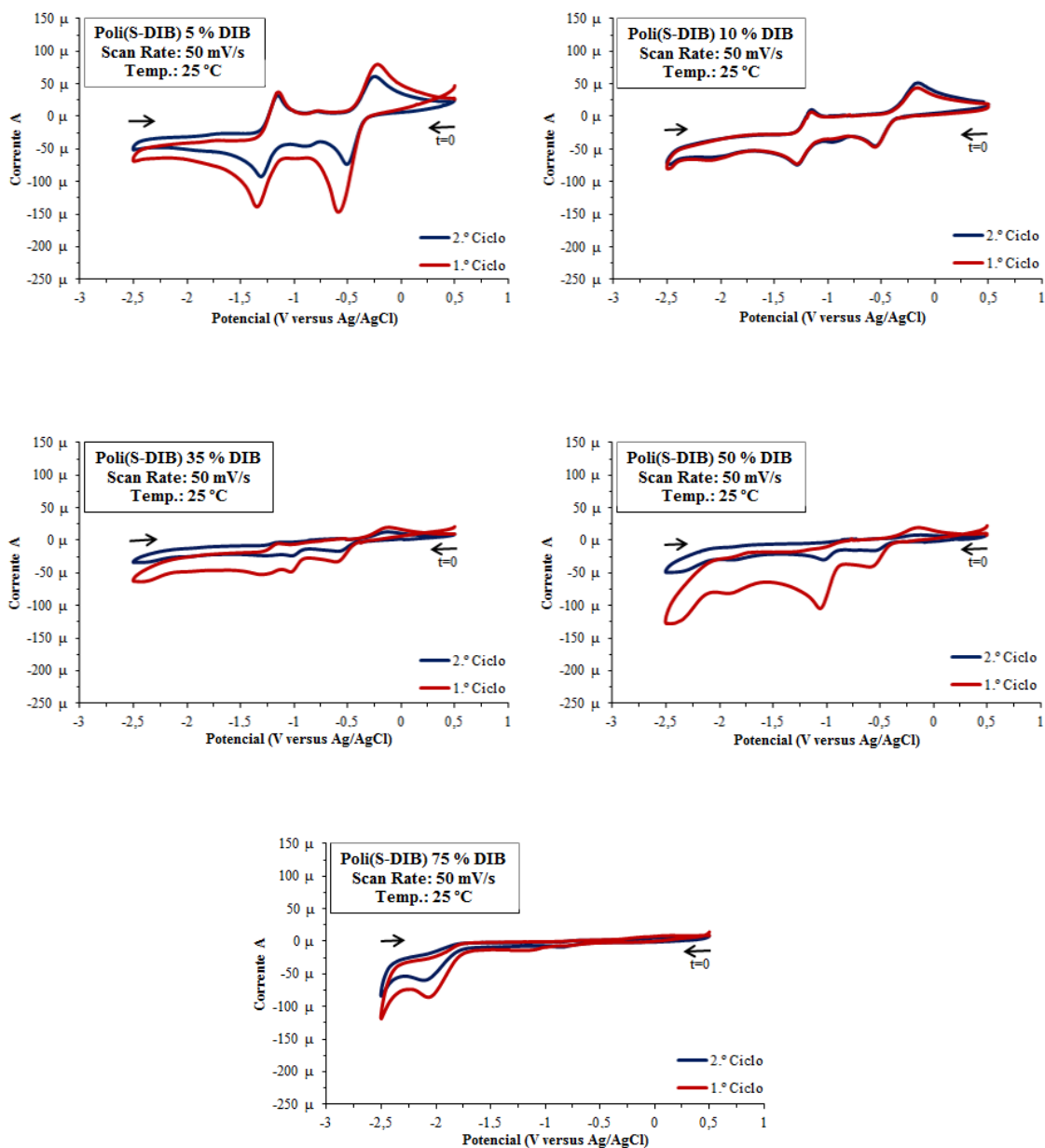


Figura A.3: Voltamogramas cíclicos em eletrólito de 0,1 M TBAB e DMF com varrimento de potencial a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ utilizando elétrodo de carbono vítreo (WE) a 25 °C - a) pasta contendo Poli(S-DIB) 5 % DIB; b) pasta contendo Poli(S-DIB) 10 % DIB; c) pasta contendo Poli(S-DIB) 35% DIB d); pasta contendo Poli(S-DIB) 50 % DIB; e) pasta contendo Poli(S-DIB) 75 % DIB.

Anexo VII - Voltamogramas cíclicos dos copolímeros RAFT em 0,1 M TBAB e DMF

O presente anexo apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos na análise às amostras obtidas por *sampling* dos copolímeros sintetizados com agente RAFT DDMAT.

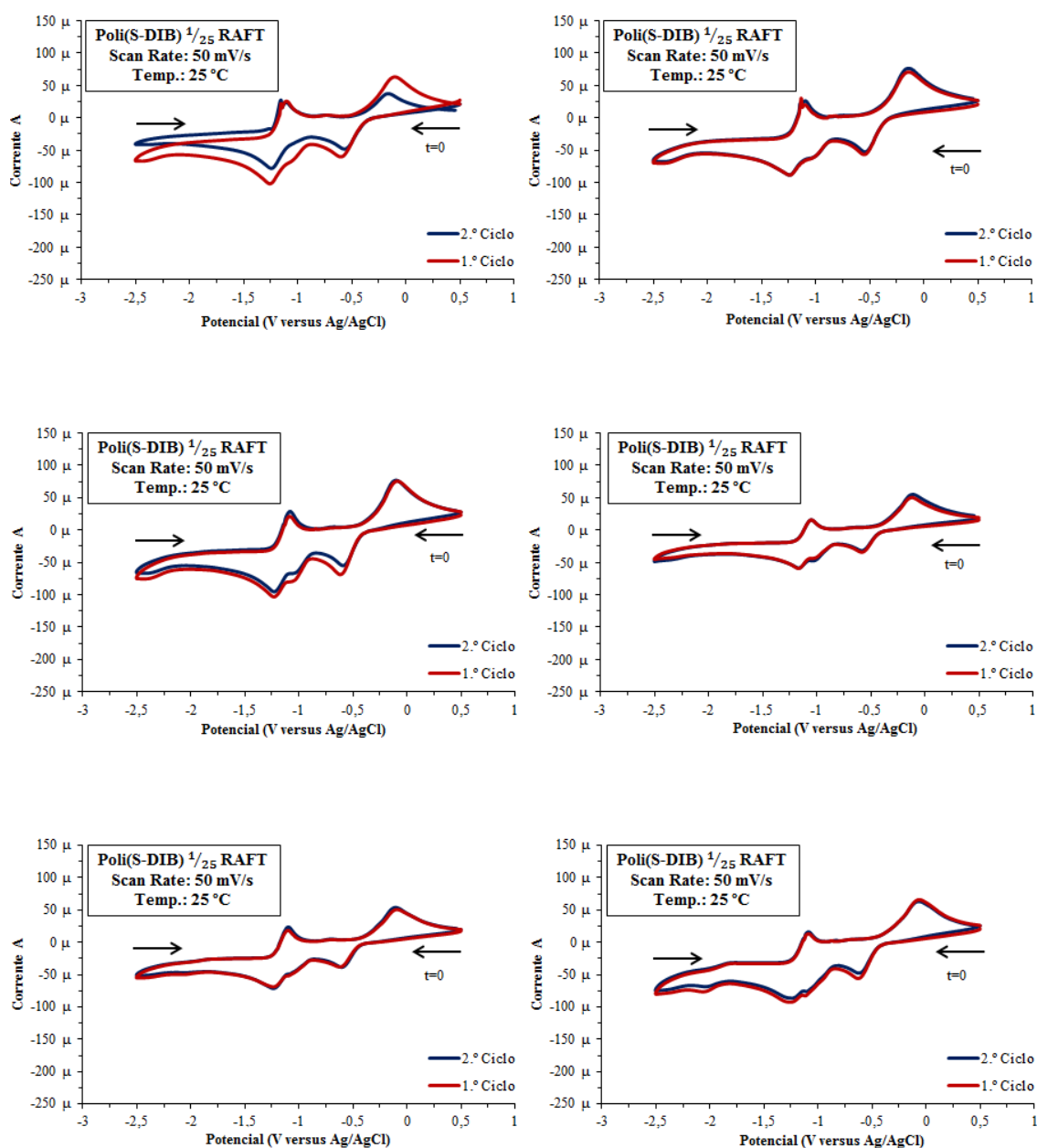


Figura A.4: Voltamogramas cíclicos (1.º e 2.º ciclos) em DMF e 0,1 M TBAB com varrimento de potencial a 50 mV·s⁻¹ e elétrodo de carbono vítreo como (WE) a 25 °C do Poli(S-DIB)^{1/25} RAFT para os tempos - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas ; 6 horas.

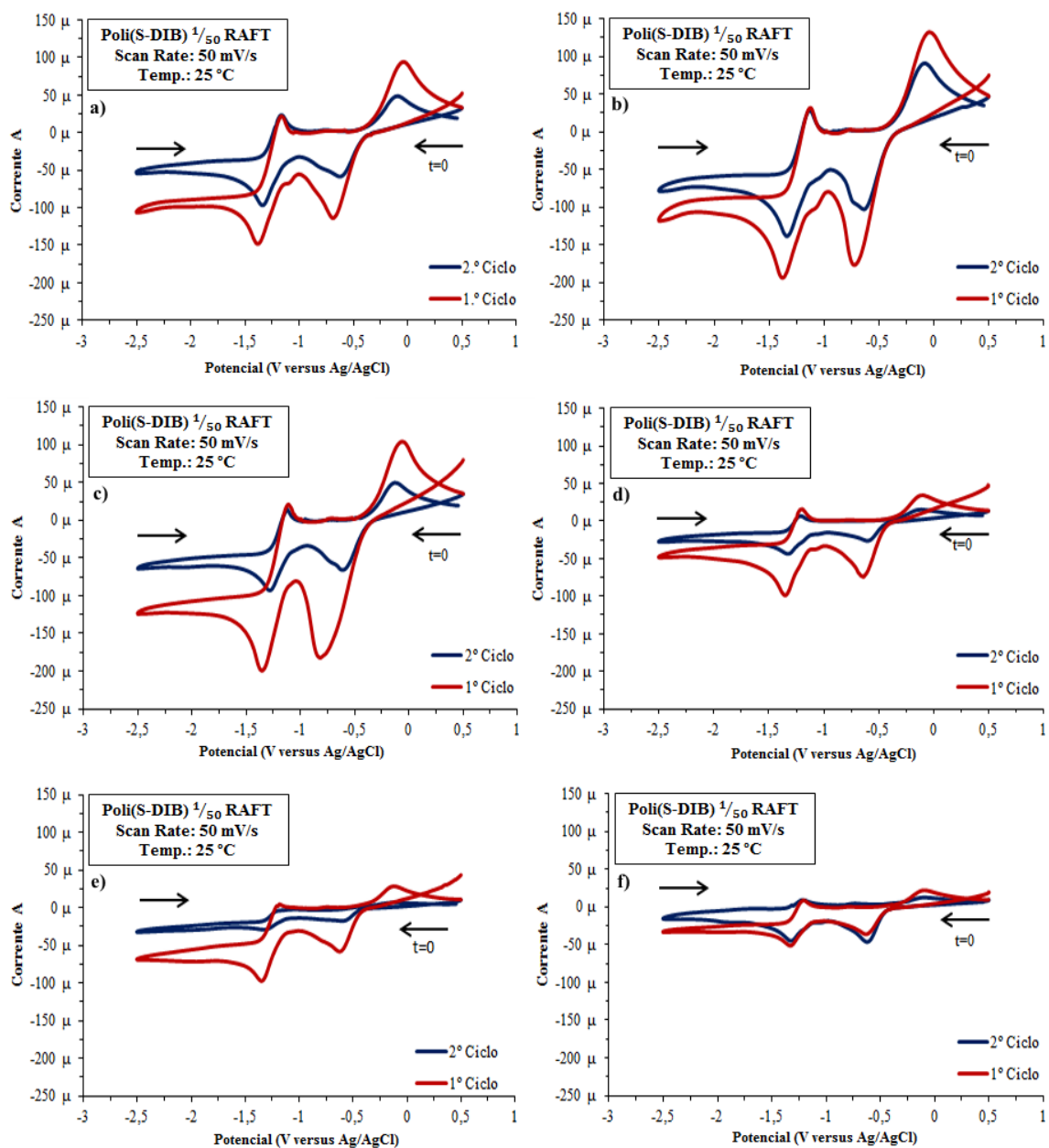


Figura A.5: Voltamogramas cíclicos (1.º e 2.º ciclos) em DMF e 0,1 M TBAB com varrimento de potencial a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e eletrodo de carbono vítreo como (WE) a 25 °C do Poli(S-DIB) $^{1/50}$ RAFT para os tempos - 15 minutos; 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas e 6 horas.

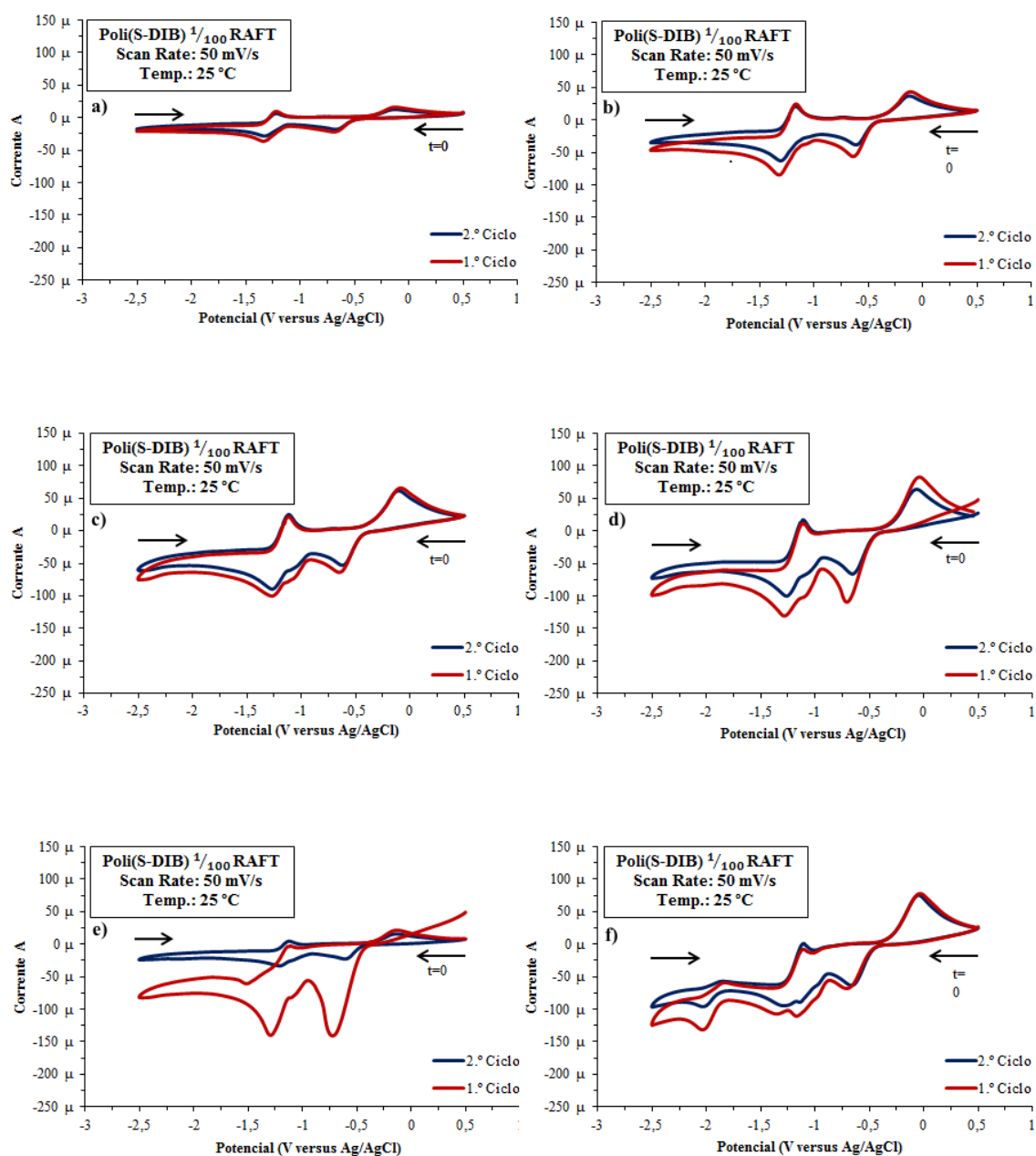


Figura A.6: Voltamogramas cíclicos (1.º e 2.º ciclos) em DMF e 0,1 M TBAB com varrimento de potencial a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e eletrodo de carbono vítreo como (WE) a 25 °C do Poli(S-DIB) $^{1/100}$ RAFT para os tempos de 15 minutos - 30 minutos; 1 hora; 2 horas; 4 horas; 6 horas.

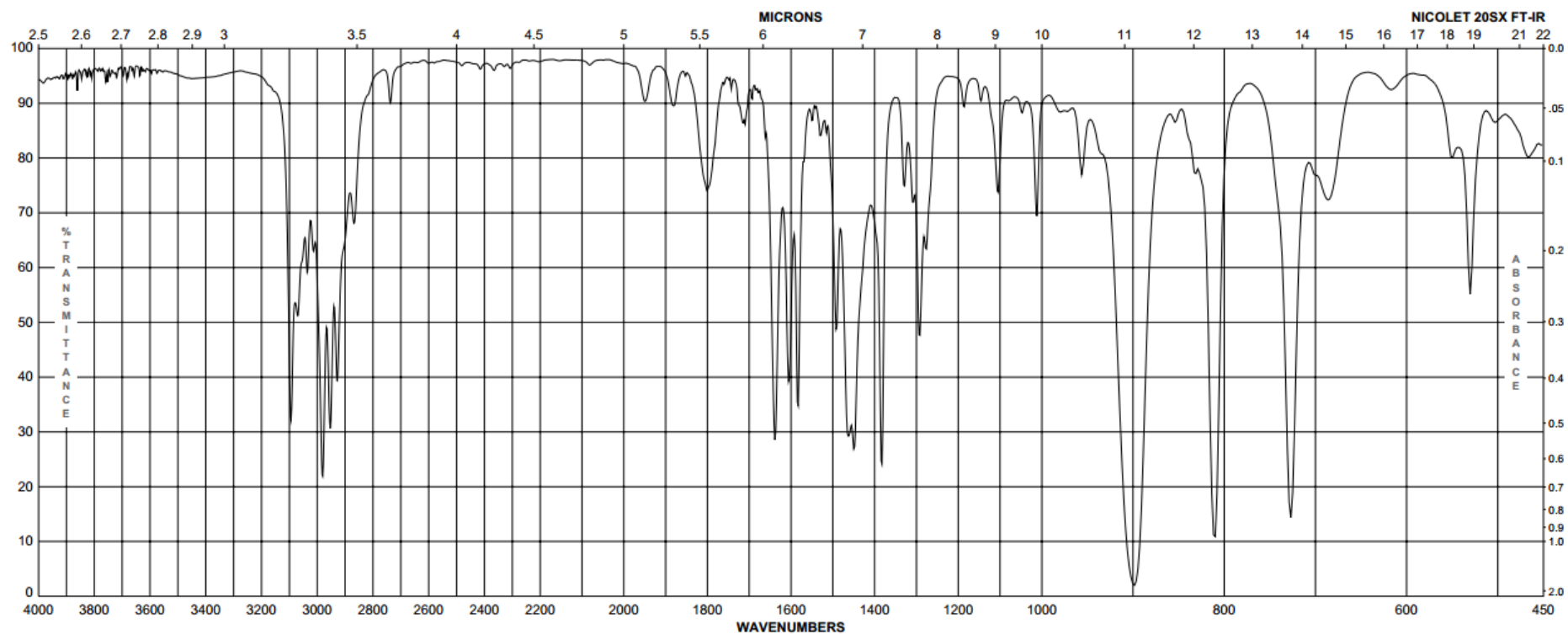
Anexo VIII - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do 1,3-diisopropenilbenzeno e enxofre

Figura A.7: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do 1,3- diisopropenilbenzeno (DIB); Descrição da amostra – FT-IR em fase condensada; Fonte - *Sigma Aldrich* em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/255173?lang=pt®ion=PT>.

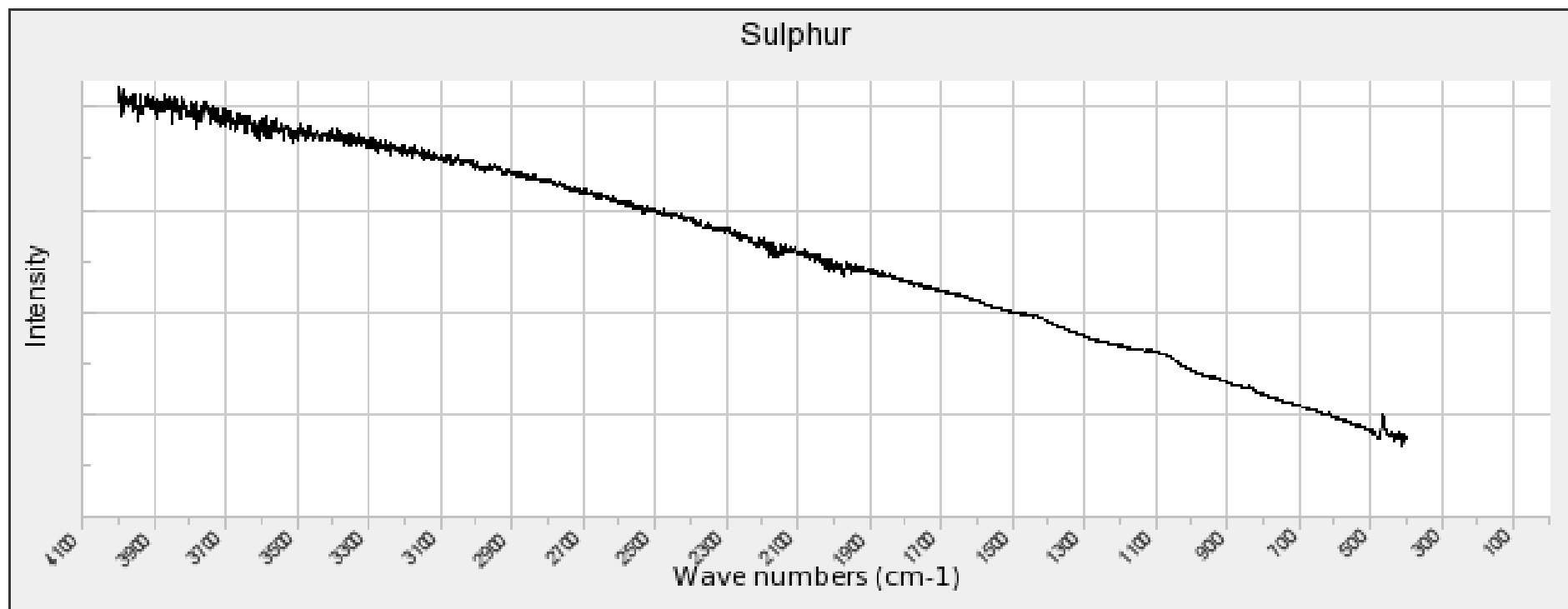


Figura A.8: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do enxofre: RRUFF ID R040135.1; Descrição da amostra - Pó; Instrumento – SensIR Durascope em Nicolet Magna 860 FTIR; Fonte – Projeto *RRUFF* em rruff.info/R040135.

Anexo IX - Hiperligações

Este anexo disponibiliza as hiperligações para a visualização de vídeos sobre o processo de vulcanização inversa do enxofre, polimerização radicalar por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (CRP-RAFT) e do processo de montagem e medição usado nas células eletroquímicas.

- **Vulcanização Inversa do Enxofre – DIB (Poli(S-DIB) 35 %)**

Nome: Inverse Vulcanization of Sulfur for Polymeric Materials

Hiperligação: <https://youtu.be/SmrXBxdyZCc>

- **CRP-RAFT do Enxofre – DIB com DDMAT (Poli(S-DIB) $1/25$ RAFT)**

Nome: CRP-RAFT Polymerization of Sulfur

Hiperligação: <https://youtu.be/LRGf1AA1LoE>

- **Montagem e medição das células eletroquímicas**

Nome: Li-S Batteries with Cathodes of Sulfur Polymers

Hiperligação: <https://youtu.be/QN6gXclVmfc>

