



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS (P²CEM)



TESE DE DOUTORADO

FILMES DE POLIANILINA DEPOSITADOS POR MÉTODO DE BANHO
QUÍMICO ASSISTIDO POR ULTRASSOM: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE
ÁCIDO SOBRE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

MARCOS FABIO FARIAS SOUZA

SÃO CRISTÓVÃO, SE

FEVEREIRO DE 2023

FILMES DE POLIANILINA DEPOSITADOS POR MÉTODO DE BANHO
QUÍMICO ASSISTIDO POR ULTRASSOM: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE
ÁCIDO SOBRE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

MARCOS FABIO FARIAS SOUZA

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. IARA DE FÁTIMA GIMENEZ

SÃO CRISTÓVÃO, SE

FEVEREIRO DE 2023

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Souza, Marcos Fabio Farias

S729f Filmes de polianilina depositados por método de banho químico assistido por ultrassom: efeito da concentração de ácido sobre propriedades eletroquímicas / Marcos Fabio Farias Souza ; orientadora Iara de Fátima Gimenez. - São Cristóvão, 2023.
93 f. : il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2023.

1. Polimerização. 2. Polianilinas. 3. Capacitadores. I.
Gimenez, Iara de Fátima orient. II. Título.

CDU 66.017

**"FILMES DE POLIANILINA DEPOSITADOS POR MÉTODO DE BANHO QUÍMICO
ASSISTIDO POR ULTRASSOM: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SOBRE
PROPRIEDADES ELETRÓQUÍMICAS"**

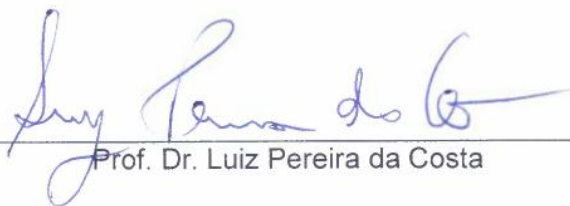
Marcos Fabio Farias Souza

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



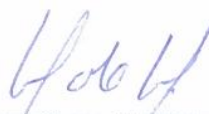
Prof. Dra. Iara de Fátima Gimenez



Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa



Prof. Dr. Raimundo Alves Lima Sobrinho



Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki



Prof. Dra. Zelia Soares Macedo

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2023

*Dedico esse trabalho aos meus pais, minha
irmã e minha grande companheira,
Rafaela.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me conceder sabedoria e paciência para poder contornar todas as dificuldades que estiveram em meu caminho até aqui.

Aos meus pais, Maurício e Terezinha, que mesmo não compreendendo o mundo acadêmico em que estou imerso, sempre souberam valorizar meu esforço seja através de palavras de apoio, incentivo e atenção seja pelo suporte financeiro no início dessa caminhada. Serei eternamente grato a vocês!

À minha irmã, Tamires, que sempre torceu pelo meu sucesso e felicidade.

À minha querida companheira, Rafaela, por todo o apoio, paciência e carinho ao longo dessa jornada de quase cinco anos de batalha e correria.

À minha orientadora, profa. Dra. Iara Gimenez, por todo suporte fornecido com uma prontidão sem igual, que não tem como não admirá-la como profissional. A todos os professores e técnicos do P2CEM pelo apoio e conhecimento adquirindo. A todos os colegas do P2CEM e do grupo de pesquisa QUIBIOM pelas parcerias e trocas de ideias sobre nossas experiências acadêmicas.

À toda equipe do laboratório de LCNT/NUPEG/UFS, especialmente, à profa. Dra. Eliane Midori pela disponibilização e pelo treinamento no uso do potenciostato. Esse equipamento foi de suma importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao prof. Manoel do Prado por todo apoio e compreensão ao longo desse período de estudo, em que não pude me dedicar integralmente às atividades do laboratório de fenômenos de transporte/DEQ.

Aos amigos do antigo CEFET-SE, pelos momentos de descontração e nostalgia.

A todos aqueles que contribuíram para realização desse trabalho de forma direta ou indireta! Um grande abraço a todos!

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

FILMES DE POLIANILINA DEPOSITADOS POR MÉTODO DE BANHO
QUÍMICO ASSISTIDO POR ULTRASSOM: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE
ÁCIDO SOBRE PROPRIEDADES ELETRÓQUIMICAS

Marcos Fabio Farias Souza

FEVEREIRO/2023

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Iara de Fátima Gimenez

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O crescimento da participação das energias renováveis na matriz energética mundial eleva a demanda por tecnologias de armazenamento de energia para superar a intermitência na geração das energias eólica e solar. Nesse contexto, os supercapacitores se destacam como uma tecnologia intermediária entre os capacitores convencionais e as baterias recarregáveis. A polianilina (PANI) é um polímero condutor com propriedades promissoras para aplicações como material eletrodo em supercapacitores, tais como alta capacitância específica e boa condutividade elétrica. E apesar de apresentar estabilidade cíclica relativamente baixa, há estudos que indicam efeito positivo do nível de dopagem da polianilina sobre essa estabilidade e a capacitância específica do eletrodo. Sendo assim, no presente trabalho avaliou-se o efeito da concentração de ácido sulfúrico (dopante) sobre as propriedades estrutural, morfológica e eletroquímica dos filmes de polianilina depositados sobre substratos de aço inox pela deposição de banho químico assistida por ultrassom para estudo de supercapacitores. A caracterização estrutural dos filmes pelas espectroscopias na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e no ultravioleta-visível (UV-vis) revelou que a polianilina foi obtida na forma esmeraldina. A menor concentração de ácido conduziu à morfologia granular enquanto a maior concentração levou a predominância de rede de fibras porosas, como constatado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A voltametria cíclica (VC) permitiu a

identificação do processo redox e evidenciou o comportamento pseudocapacitivo dos filmes. Os testes de carga e descarga galvanostática indicaram que quanto maior a concentração de ácido no meio reacional, maior também a capacitância específica cujo valor máximo atingido foi de 531 F g^{-1} . A maior concentração de ácido foi também relacionada à menor resistência à transferência de carga, melhor comportamento capacitivo bem como maior capacitância em baixa frequência de acordo com os resultados de impedância eletroquímica (EIE). Ao final, houve a montagem de um dispositivo supercapacitor simétrico utilizando eletrodos sintetizados na maior concentração de ácido. O potencial de aplicação em supercapacitores foi evidenciado com a obtenção dos valores de densidade de energia e de potência de $11,5 \text{ Wh/kg}$ e 241 W/kg em $0,5 \text{ A g}^{-1}$, respectivamente. Além disso, demonstrou excelente estabilidade cíclica, alcançando uma retenção de capacitância de 106% após 1000 ciclos contínuos de carga e descarga a 5 A g^{-1} .

Palavras-chave: polimerização assistida por ultrassom; sal esmeraldina; deposição por banho químico; supercapacitor; desempenho supercapacitivo.

Abstract of Thesis presented to P2CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

ULTRASOUND-ASSISTED CHEMICAL DEPOSITION OF POLYANILINE FILMS:
EFFECT OF ACID CONCENTRATION ON THE ELECTROCHEMICAL
PROPERTIES

Marcos Fabio Farias Souza

FEVEREIRO/2023

Advisor: Prof^a. Dra. Iara de Fátima Gimenez

Postgraduate Program in Materials Science and Engineering

The growth of renewable energy's share in the global energy mix increases the demand for energy storage technologies to overcome intermittency in wind and solar power generation. In this context, supercapacitors stand out as an intermediate technology between conventional capacitors and rechargeable batteries. Polyaniline (PANI) is a conductive polymer with promising properties for applications as an electrode material in supercapacitors, such as high specific capacitance and good electrical conductivity. However, it exhibits low cyclic stability, so PANI-based electrode materials are widely studied, either in doped form or as composites, to improve cyclic stability. Therefore, in the present study, the effect of sulfuric acid concentration (dopant) on the structural, morphological, and electrochemical properties of PANI films deposited on stainless steel substrates through ultrasound-assisted chemical bath deposition was evaluated for supercapacitor study. Structural characterization of the films by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy revealed that polyaniline was obtained in the emeraldine form. The lower acid concentration led to a granular morphology, while the higher concentration resulted in a predominance of porous fiber networks, as observed by scanning electron microscopy (SEM) analysis. Cyclic voltammetry (CV) identified the redox process and demonstrated the pseudocapacitive behavior of the films. Galvanostatic charge-discharge tests indicated that higher acid concentration in the

reaction medium led to higher specific capacitance, with a maximum value of 531 F g^{-1} . The higher acid concentration was also associated with lower charge transfer resistance, improved capacitive behavior, and higher capacitance at low frequency, according to the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results. Finally, a symmetric supercapacitor device was assembled using electrodes synthesized with the highest acid concentration. The potential for application in supercapacitors was highlighted energy and power density values of 11.5 Wh/kg and 241 W/kg at 0.5 A g^{-1} , respectively. Additionally, it demonstrated excellent cyclic stability, achieving a capacitance retention of 106% after 1000 continuous charge and discharge cycles at 5 A g^{-1} .

Keywords: ultrasound-assisted polymerization, emeraldine salt, chemical bath deposition, supercapacitor, supercapacitive performance.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ÍNDICE DE TABELAS	XV
ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XVI
ÍNDICE DE SÍMBOLOS.....	XVIII
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II – OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVO GERAL.....	5
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
CAPÍTULO III – REVISÃO DA LITERATURA.....	6
3.1. SUPERCAPACITORES	7
3.1.1. Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE)	10
3.1.2. Pseudocapacitores.....	11
3.2. MATERIAIS ELETRODOS.....	13
3.2.1. Polímeros condutores.....	14
3.2.1.1. Polianilina.....	15
3.3. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE ELETRODOS BASEADOS EM PANI 18	
CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. MATERIAIS	22
4.2. PREPARO DE ELETRODOS DE FILMES DE PANI	22
4.3. CARACTERIZAÇÃO.....	24
4.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	24
4.3.2. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis)	25
4.3.3. Difração de Raios X (DRX)	26
4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
4.4. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS.....	27
4.4.1. Voltametria Cíclica (VC).....	28
4.4.2. Teste de Carga e Descarga Galvanostática (CDG).....	29
4.4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	30
3.1. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DO SUPERCAPACITOR	35
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. DEPOSIÇÃO DE FILME DE PANI.....	38
5.2. CARACTERIZAÇÃO DA PANI	39
5.3. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS.....	42
5.4. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DO SUPERCAPACITOR	51

CAPÍTULO VI – CONCLUSÃO	56
CAPÍTULO VII – SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	58
CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Ragone relacionando a densidade de potência com a densidade de energia de vários dispositivos. Fonte: Elaboração própria com base em [25,29,30]...	7
Figura 2. Comparação do comportamento eletroquímico para um supercapacitor e uma bateria típicos: (a e b) curvas de carga e descarga galvanostáticas e (c e d) curvas de voltametria cíclica. RSE: resistência em série equivalente. Fonte: Elaboração própria com base em [28].....	8
Figura 3. Classificação de supercapacitores baseada no mecanismo de armazenamento. Fonte: Elaboração própria com base em [30–32].....	9
Figura 4. Ilustração esquemática de um capacitor de dupla camada elétrica (CDCE), mostrando a camada interna e externa de Helmholtz. Fonte: Elaboração própria com base em [33].....	10
Figura 5. Comportamento eletroquímico para um pseudocapacitor: (a) curva de voltametria cíclica e (b) curva de carga e descarga galvanostática. Fonte: Elaboração própria.....	12
Figura 6. Ilustração dos três tipos de mecanismos que dão origem a pseudocapacitância. Fonte: Elaboração própria com base em [28,38].....	12
Figura 7. Exemplos de estruturas de típicos polímeros condutores. Fonte: Elaboração própria com base em [40]	15
Figura 8. (a) Interconversão de diferentes formas da PANI e (b) reação estequiométrica da oxidação da anilina com persulfato de amônio para produção do sal esmeraldina. A ⁻ representa um ânion genérico. Fonte: Elaboração própria com base em [19,41,46].....	16
Figura 9. Esquema ilustrativo para o carregamento e descarregamento de um pseudocapacitor através do processo de dopagem/desdopagem da PANI. Fonte: Elaboração própria com base em [49,50]	17
Figura 10. Chapa de aço inox 304 com espessura de 0,5 mm e seu recorte para obter o substrato com área de deposição de 10 cm ² . Fonte: elaboração própria.	22
Figura 11. Esquema das etapas envolvidas na deposição de filme de PANI sobre substrato de aço inox. Fonte: Elaboração própria.	24
Figura 12. Espectrômetro de infravermelho da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two do NEREES/SergipTec. Fonte: elaboração própria.	24
Figura 13. Espectrofotômetro da Ocean Optics HR2000 do GPCM/NUPEG. Fonte: elaboração própria.	25
Figura 14. Difratorômetro Shimadzu LabX XRD-6000 do LMDCEM/DCEM. (a) Visão geral do equipamento e (b) visão interna. Fonte: elaboração própria.	26
Figura 15. (a) microscópio eletrônico de varredura JEOL do LMDCEM ³ /DCEM e (b) metalizador Dentum Vacuum Desk do LCNT/NUPEG. Fonte: elaboração própria.....	27
Figura 16. (a) Potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 100N da Metrohm Autolab do LCNT/NUPEG e (b) célula eletroquímica em configuração de 3 eletrodos utilizada nas análises eletroquímicas. Fonte: elaboração própria.....	28
Figura 17. Exemplo da forma esperada das curvas de voltametria cíclica para o filme de PANI com indicação dos picos redox da transição leucoesmeraldina/esmeraldina. Fonte:	

elaboração própria.	28
Figura 18. Exemplo da forma esperada das curvas de carga descarga galvanostática para o filme de PANI. Fonte: elaboração própria.....	30
Figura 19. Gráficos de (a) Nyquist e de (b) Bode para o ângulo de fase, (c) a capacitâncias real e (d) imaginária. Fonte: elaboração própria com base em [79].....	32
Figura 20. Modelos de circuito equivalente: (a) de Randles e o derivado de Randles contendo os elementos de fase constante e a impedância de Warburg de comprimento finito usado para a análise dos resultados de impedância. Fonte: elaboração própria com base em [85,86]	34
Figura 21. (a) Esquema ilustrativo da célula do tipo Swagelok utilizada para montagem do dispositivo supercapacitor e (b) o aparato real utilizado na montagem do dispositivo supercapacitor.....	35
Figura 22. (a) Ganho de massa por área em função do número de ciclos de deposição. (b) Imagens do eletrodo de filme de PANI após cada ciclo de deposição. DP: desvio padrão amostral.....	38
Figura 23. (a) Espectros de FTIR das amostras de PANI preparadas com diferentes concentrações H_2SO_4 . (b) Estrutura química da PANI-SE com identificação das atribuições das bandas identificadas nos espectros de FTIR das amostras.	39
Figura 24. (a) Espectro de UV-vis de reflectância difusa; (b) gráfico de Tauc; (c) transições energéticas possíveis; (d) padrões de difração de raios X das amostras de PANI preparadas com diferentes concentrações de H_2SO_4	41
Figura 25. Micrografias obtidas pelo MEV dos filmes de PANI preparados com diferentes concentrações de H_2SO_4 (histogramas da distribuição do tamanho de partículas são mostrados dentro de cada micrografia): (a) PANI-0.5; (b) PANI-1; (c) PANI-2.	42
Figura 26. (a) Curvas de voltametria cíclica medidas com taxa de varredura de 5 mV s^{-1} para o eletrodos de PANI. (b) Médias de capacitância específica dos eletrodos de PANI versus a concentração do H_2SO_4 (os valores foram calculados a partir da triplicata das medidas de voltametria usando a equação 4).	43
Figura 27. Voltamogramas cíclicos medidos usando diferentes taxas de varredura (dentro de cada voltamograma é mostrado o gráfico linear da relação I_p versus $v^{0,5}$): (a) PANI-0.5; (b) PANI-1; (c) PANI-2; (d) Gráfico da capacitância específica versus a taxa de varredura dos três eletrodos de PANI.	44
Figura 28. Curvas de carga e descarga galvanostática para os eletrodos (a) PANI-0,5; (b) PANI-1; (c) PANI-2; (d) Gráfico da capacitância específica versus a densidade de corrente dos três eletrodos de PANI.	46
Figura 29. Gráficos de (a) Nyquist e de (b-d) Bode para os eletrodos de PANI preparados em diferentes concentrações de H_2SO_4	47
Figura 30. Variação da retenção de capacitância ao longo de 1000 ciclos contínuos de carga e descarga em densidade de corrente de 5 A g^{-1} para os três eletrodos de PANI.	50
Figura 31. (a) Curvas de voltametria cíclica e (b) capacitância específica para diferentes taxa de varredura de potencial; (c) curvas de carga e descarga galvanostática e (d) capacitância específica para diferentes densidades de corrente para o dispositivo supercapacitor simétrico.	52

Figura 32. Gráficos de (a) Nyquist e de (b-d) bode para dispositivo supercapacitor simétrico. 53

Figura 33. (a) Variação da retenção de capacitância do supercapacitor simétrico ao longo de 1000 ciclos contínuos de carga e descarga em densidade de corrente de 5 A g^{-1} . (b) Gráfico de Ragone com os pontos experimentais referentes ao desempenho do dispositivo supercapacitor em estudo e de outros trabalhos da literatura..... 55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Posições e atribuições das bandas de FTIR mostradas na Figura 23.....	40
Tabela 2. Resultados da análise de variância (ANOVA) para um fator e do teste de comparações múltiplas Tukey	43
Tabela 3. Valores dos coeficiente de difusão para os eletrodos de PANI preparados em diferentes concentrações de H ₂ SO ₄	45
Tabela 4. Valores de capacitância específica para três eletrodos de PANI obtidos no ensaio de Voltametria Cíclica em diferentes taxas de varredura de potencial.	45
Tabela 5. Valores de capacitância específica obtida para os três eletrodos de PANI pela o teste de Carga e Descarga Galvanostática (CDG) em diferentes densidades de corrente.	46
Tabela 6. Parâmetros físicos dos eletrodos de PANI estimados graficamente pelas curvas de EIE.....	48
Tabela 7. Parâmetros do modelo de circuito equivalente para os três diferentes eletrodos de PANI.	49
Tabela 8. Valores de capacitância específica, densidade de energia e de potência obtidos para o supercapacitor simétrico a partir do teste CDG em diferentes densidade de corrente.	52
Tabela 9. Parâmetros do modelo de circuito equivalente ajustado aos dados de impedância do supercapacitor simétrico.....	54

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Sigla	Descrição
AN	Anilina, $C_6H_5NH_2$
ANOVA	Análise de variância
APS	Persulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$, sigla do inglês <i>ammonium persulfate</i> .
BE	Base esmeraldina
CBD	Deposição de banho químico, tradução do inglês <i>chemical bath deposition</i>
CDCE	Capacitor de dupla camada elétrica
CDG	Teste de carga e descarga galvanostática
DMS	Diferença mínima significativa
DP	Desvio padrão amostral
DRX	Difração de raios X
EFC	Elemento de fase constante
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ESC	Eletrodo saturado de calomelano
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, sigla do inglês <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> .
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LE	Leucoesmeraldina
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MCE	Modelo de circuito equivalente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW-CBD	Método de deposição por banho químico assistido por microondas, tradução do inglês <i>microwave-assisted chemical bath deposition</i>
PA	Poliacetileno
PAA	Poli(ácido acrílico)
PANI	Polianilina
PANI-0,5	Polianilina sintetizada na condição de 0,5 M de H_2SO_4 na mistura reacional
PANI-1	Polianilina sintetizada na condição de 1 M de H_2SO_4 na mistura reacional
PANI-2	Polianilina sintetizada na condição de 2 M de H_2SO_4 na mistura reacional
PC	Polímeros condutores
PE	Pernigranilina
PEH	Plano externo de Helmholtz
PIH	Plano interno de Helmholtz
PPy	Polipirrol
PSS	Poliestireno sulfonado
PTH	Politiofeno
rOM	Razão oxidante/monômero
SC	Supercapacitor
SE	Sal esmeraldina

SER	Resistência em série equivalente, Ω
SILAR	Método de adsorção de camada iônica e reação sucessiva, tradução do inglês <i>successive ionic layer adsorption and reaction</i>
TA	Ácido tânico
UPS	Fonte de alimentação ininterrupta, tradução do inglês <i>uninterruptible power supplies</i>
US-CBD	Método de deposição por banho químico assistido por ultrassom, tradução do inglês <i>ultrasound-assisted chemical bath deposition</i>
UV-vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível
VC	Voltametria cíclica
VE	Veículo elétrico
VECC	Veículo elétrico de célula a combustível
VEH	Veículo elétrico híbrido

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
A_s	Área superficial do eletrodo	cm^2
B	Constante de proporcionalidade da equação de Tauc	
C	Capacitância	F
C^*	Capacitância complexa	F
C'	Capacitância real	F
C'_{fmin}	Capacitância real na menor frequência	F
C''	Capacitância imaginária	F
C_{dc}	Capacitância de dupla camada elétrica	F
C_e	Concentração do eletrólito	mol cm^{-3}
C_s	Capacitância específica	F g^{-1}
C_{s0}	Capacitância específica inicial do teste de estabilidade cíclica	F g^{-1}
d	Espessura da dupla camada elétrica	m
D	Coefficiente de difusão	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$E(t)$	Potencial instantâneo do teste de carga e descarga galvanostática	V
EFC_1	Elemento de fase constante relacionado à dupla camada elétrica	$\Omega^{-1} \text{s}^{n1}$
EFC_2	Elemento de fase constante relacionado à pseudocapacitância	$\Omega^{-1} \text{s}^{n2}$
E_g	Intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução, do inglês <i>band gap</i>	eV
E_s	Densidade de energia	Wh kg^{-1}
F	Constante de Faraday	C mol^{-1}
f	Frequência do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica	Hz
$F(R_\infty)$	Razão entre os coeficientes de absorção (k) e de dispersão (s) da equação de Kubelka e Munk	
f_0	Frequência característica	Hz
f_{knee}	Frequência knee	Hz
h	Constante de Planck	J·s
i	Densidade de corrente na descarga no teste CDG	A g^{-1}
$I(E)$	Corrente instantânea do voltamograma cíclico	A
I_{CDG}	Corrente aplicada no teste de CDG	A
I_p	Corrente de pico da transição reversível LE/SE na VC	A
k	Coefficiente de absorção da equação de Kubelka e Munk	
m	Massa de material eletrodo	g
n	Número de elétrons transferidos na reação redox	
N	Número de medidas de impedância	
n_1	Expoente empírico do EFC_1	

n_2	Expoente empírico do EFC ₂	-
n_{gl}	Número de graus de liberdade para o cálculo de S_v	
p	Número de parâmetros de ajuste do modelo de circuito equivalente	
P_s	Densidade de potência	W kg ⁻¹
R	Constante universal dos gases, 8,314	J mol ⁻¹ K ⁻¹
R_{∞}	Reflectância da amostra	
RC	Retenção de capacitância	%
R_{de}	Resistência de dessorção	Ω
R_s	Resistência da solução	Ω
R_{tc}	Resistência a transferência de cargas	Ω
s	Coeficiente de dispersão da equação de Kubelka e Munk	
S_v	Soma ponderada reduzida dos quadrados dos resíduos	
T	Temperatura	K
Z'	Impedância real	Ω
Z'_{calc}	Impedância real calculada pelo modelo de circuito equivalente	Ω
Z''	Impedância imaginária	Ω
Z''_{calc}	Impedância imaginária calculada pelo modelo de circuito equivalente	Ω
Z_{EFC}	Impedância de elemento de fase constante	Ω
$ Z $	Módulo da impedância complexa	Ω

Símbolo grego	Descrição	Unidade
α	Coeficiente de absorção da equação de Tauc	
γ	Fator dependente da natureza de transição eletrônica	
ΔE	Variação de potencial	V
ΔE_d	Variação de potencial na descarga no teste de CDG	V
ΔE_{RSE}	Queda de potencial no teste de CDG	V
Δm	Ganho de massa por área	mg/cm ²
ΔQ	Variação de carga	C
ε_0	Permissividade do vácuo	F m ⁻¹
ε_r	Constante dielétrica relativa do eletrólito	
θ	Ângulo de fase	°
λ	Comprimento de onda	nm
ν	Frequência do fóton	Hz
ν'	Taxa de varredura de potencial	V s ⁻¹
τ_0	Tempo de relaxação	s
τ_{rxn}	Tempo de processo	s

Capítulo I

Introdução

As demandas globais por energia e as preocupações ambientais relacionadas ao uso de combustíveis fósseis têm impulsionado os países em todo mundo a adotar ações urgentes na busca por fontes renováveis de energia e tecnologias avançadas de armazenamento de energia. Entre as tecnologias emergentes, destacam-se a energia solar e eólica como fontes de energia renovável, no entanto, devido à sua natureza intermitente, o uso de dispositivos de armazenamento de energia se torna necessário nos períodos em que a fonte de energia não está disponível [1]. Nesse cenário, os supercapacitores se destacam como uma tecnologia intermediária entre os capacitores convencionais e as baterias de segunda geração, que apresenta densidade de potência superior às baterias, densidade de energia maior do que os capacitores convencionais e notável estabilidade cíclica.

O desempenho dos supercapacitores depende das propriedades de seus componentes principais, que incluem o eletrólito, o separador, o material eletrodo e o coletor de corrente [2]. Os estudos de aprimoramento de desempenho dos supercapacitores têm se concentrado principalmente nos materiais do eletrodo. Essas pesquisas geralmente focam nas propriedades de superfície, como a área superficial e a porosidade. Essas são propriedades-chave que são capazes de melhorar o acesso aos sítios eletroativos e o transporte interno de íons do eletrólito. Os materiais carbonáceos, os óxidos de metais de transição e os polímeros condutores são as principais classes de materiais usados nos eletrodos de supercapacitores [3]. Nesse contexto, os polímeros condutores são considerados um dos materiais eletrodos mais atrativos devido a sua alta densidade de energia resultante do armazenamento adicional de carga fornecido pelas reações redox reversíveis [4,5].

A polianilina (PANI) é considerada o polímero condutor mais promissor devido à sua alta condutividade, baixo custo, facilidade de preparo e boa estabilidade térmica e química em condições ambientais [6]. Além disso, uma rota biotecnológica alternativa à síntese convencional baseada em fontes fósseis de seu monômero precursor, a anilina, tem sido desenvolvida recentemente [7]. No entanto, a PANI mostra estabilidade cíclica relativamente baixa em aplicações de supercapacitores, após sucessivos ciclos de carga e descarga. Embora a formação de compósitos de PANI com materiais carbonáceos, tais como grafeno e nanotubos de carbono, tenha sido recorrentemente apontada como uma forma de superar ou atenuar a baixa estabilidade cíclica [8,9], alguns estudos indicam que a dopagem da polianilina durante sua polimerização pode aprimorar a estabilidade

cíclica e capacitância específica [10,11].

A PANI pode ser sintetizada tanto por polimerização oxidativa química quanto por polimerização eletroquímica, resultando em diferentes formas finais, como pó, hidrogel e filme. Além disso, uma variedade de morfologias pode ser obtida por meio da utilização de diferentes abordagens de síntese e processamento [5]. Um método comum para preparar materiais eletrodos comerciais é o revestimento de substratos por evaporação térmica usando a técnica de *drop casting*, no qual o material ativo na forma de pó é misturado com aditivo condutivo e um aglutinante polimérico. Entretanto, essa mistura muitas vezes afeta negativamente o desempenho do dispositivo eletroquímico [12].

Diante disso, estão sendo investigados métodos de preparação de eletrodos que permitam depositar o material ativo sem a necessidade de agentes aglutinantes. Um desses métodos é a deposição por banho químico (*chemical bath deposition*, CBD). O método CBD é atrativo devido à sua simplicidade e baixo custo de processamento em comparação com outras técnicas que requer vácuo ou equipamentos complexos, como a eletrodeposição [13,14]. Além do mais, esse método apresenta vantagens como seu modo de deposição camada por camada (*layer-by-layer*, LbL) e a capacidade de deposição em grande escala de forma reprodutível sobre uma ampla variedade de substratos [15].

Estudos com respeito à deposição de PANI sobre substratos condutivos pelo método CBD e suas variações, incluindo método de adsorção de camada iônica e reação sucessivas (SILAR) [16] e o método de deposição de banho químico assistido por micro-ondas (MW-CBD) tem sido reportados [17,18]. Essas abordagens envolvem a polimerização oxidativa da anilina em meio ácido na presença do substrato imerso no meio reacional e é geralmente descrito por um mecanismo de duas etapas: um período de indução lento, seguido pelo crescimento de cadeias poliméricas. Durante o período de indução, são formados cátions radicais derivados da anilina e seus dímeros cíclicos insolúveis, que se associam para formar oligômeros baseados em fenazinas. O substrato imerso adsorve esses oligômeros, fornecendo sítios de nucleação para induzir a propagação da cadeia polimérica. Assim, a superfície do substrato é recoberta por uma fina camada de PANI, que é progressivamente exposta ao meio reacional em cada ciclo de deposição, permitindo a continuação da polimerização e o aumento da espessura do filme polimérico [19,20].

Alguns estudos exploram o uso de ondas ultrassônicas na síntese de polianilina por meio de diferentes abordagens, tais como a rota sonoquímica [10,21] e a sonoeletroquímica [8,22,23], aproveitando o efeito da cavitação acústica na morfologia da PANI. Esse fenômeno ocorre devido à formação e subsequente colapso de bolhas pelo movimento vibratório causado pela compressão e expansão da estrutura molecular do solvente, induzido pela propagação de ondas acústicas [24].

Embora haja potencial na combinação das ondas ultrassônicas com o método CBD para depositar filmes de PANI sobre substratos condutivos, não foi encontrada a aplicação dessa abordagem na literatura. Portanto, neste estudo será investigada a preparação de filmes de PANI sobre substratos de aço inox pelo método de banho químico assistido por ultrassom (US-CBD), variando a concentração de ácido sulfúrico na mistura reacional. A concentração desse ácido dopante é um dos parâmetros mais relevantes na síntese da polianilina, pois desempenha um papel crucial nas propriedades eletroquímicas desse polímero condutor.

Capítulo II

Objetivos

2.1.OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como propósito avaliar o comportamento eletroquímico de eletrodos de filmes de PANI depositados em substrato de aço inox pelo método de deposição de banho químico assistido por ultrassom (US-CBD), variando a concentração de ácido sulfúrico (dopante) na mistura reacional.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar filmes de polianilina (PANI) sobre substratos de aço inox por meio do método de deposição de banho químico assistido por ultrassom (US-CBD), variando em três concentrações de ácido sulfúrico na mistura reacional.
- Realizar caracterização morfológica, estrutural, espectroscópica e eletroquímica das amostras de PANI sintetizadas pelo método US-CBD.
- Analisar o desempenho capacitivo dos três eletrodos de filme de PANI pelas técnicas de voltametria cíclica (VC), de carga e descarga galvanostática (CDG) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).
- Analisar o desempenho capacitivo do dispositivo supercapacitor simétrico montado a partir do eletrodo de PANI com melhores propriedades eletroquímicas para aplicação em supercapacitores.

Capítulo III

Revisão da literatura

Nessa seção são apresentados os conceitos fundamentais necessários para compreensão de questões relacionadas ao estudo de supercapacitores.

3.1. SUPERCAPACITORES

Os supercapacitores (SCs), também chamados de capacitores eletroquímicos ou ultracapacitores, são dispositivos de armazenamento de energia eletroquímicos baseados em processos eletrostáticos ou faradaicos de alta velocidade. Nos capacitores convencionais a energia é armazenada no campo eletrostático devido à diferença de potencial entre dois eletrodos isolados eletricamente por um dielétrico. Diferentemente, os supercapacitores possuem dois eletrodos isolados por uma membrana separadora permeável a íons, que são impregnados em um meio eletrólito. Sendo assim, o armazenamento de carga elétrica ocorre principalmente na interface entre eletrólito/eletrodo de um material ativo [25–27].

Os supercapacitores podem armazenar muito mais energia do que os capacitores convencionais e, quando comparados às baterias, possuem alta densidade de potência ($>10^6$ kW/kg), ou seja, fornecem taxas de carga e descargas muito mais rápidas. Com essas propriedades, os supercapacitores preenchem o espaço entre as baterias e os capacitores convencionais, como é ilustrado no clássico diagrama de Ragone (ver Figura 1), que relaciona a densidade de potência e a densidade de energia de diferentes dispositivos de armazenamento de energia. Além da alta densidade de potência, os supercapacitores também podem ter algumas outras vantagens em relação às baterias, como a alta segurança de operação, ciclo de vida longo ($>10^5$ ciclos); eficiência e estabilidade altas [25,28].

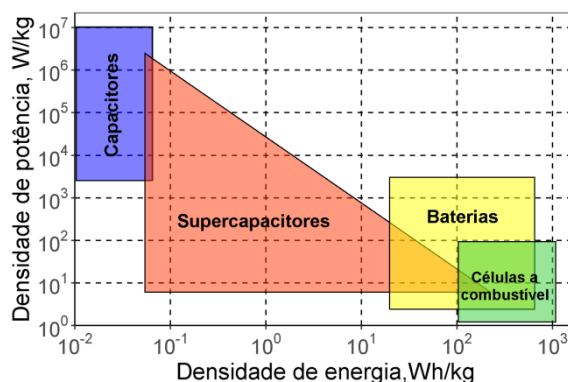


Figura 1. Diagrama de Ragone relacionando a densidade de potência com a densidade de energia de vários dispositivos. Fonte: Elaboração própria com base em [25,29,30].

Atualmente, os supercapacitores são usados principalmente em dispositivos eletrônicos de fornecimento ininterrupto de energia ou UPS (*Uninterruptible Power Supplies*, também conhecidos como *no-break*) e de *backups* de memórias voláteis em computadores pessoais. Outra área de aplicação é em veículos elétricos, veículos elétricos híbridos (VEH) e veículos elétricos de célula a combustível (VECC) como carros de passeio, trens e ônibus elétricos. Recentemente, os supercapacitores têm feito parte de sistemas híbridos de armazenamento de energia em dispositivos renováveis de captação de energia, painéis solares ou turbinas eólicas, onde os supercapacitores representam uma função suplementar próxima àquela das baterias convencionais [26,30].

Uma característica eletroquímica importante que diferencia os supercapacitores das baterias é que eles apresentam um aumento (ou redução) linear de voltagem sobre uma carga (ou descarga) de corrente constante, com a carga armazenada (ou liberada) dos eletrodos do supercapacitor. A Figura 2a ilustra esse processo por meio das curvas de carga e descarga galvanostática (CDG). A assinatura eletroquímica de um supercapacitor ideal nesse ensaio exibe uma forma inclinada com coeficiente angular constante. Por outro lado, as baterias tipicamente exibem uma curva de CDG com formato plano em um estágio de potencial constante (ver Figura 2b) [28].

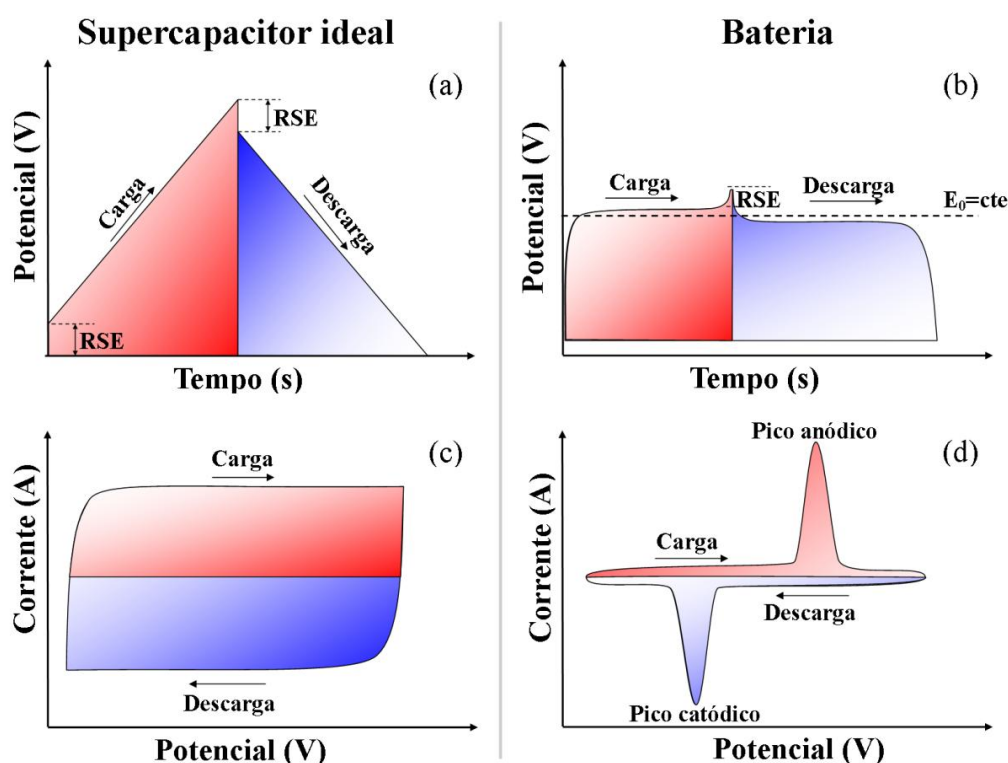


Figura 2. Comparação do comportamento eletroquímico para um supercapacitor ideal e uma bateria: (a e b) curvas de carga e descarga galvanostáticas e (c e d) curvas de voltametria cíclica. RSE: resistência em

série equivalente. Fonte: Elaboração própria com base em [28].

Em resposta a varreduras de potencial, um supercapacitor ideal exibe uma capacitância independente do potencial. Assim, as curvas de voltametria cíclica (VC) devem manter um formato retangular (ver Figura 2c), enquanto a corrente é aproximadamente constante durante os processos de carga e descarga. Contudo, as baterias mostram proeminentes picos (ver Figura 2d) durante os ciclos de carga e descarga em virtude das reações faradaicas [28].

Os SCs podem ser distinguidos de várias formas, como através do mecanismo de armazenamento de carga, do eletrólito, do material eletrodo e da estrutura da célula. A forma mais habitual de classificação dos SCs é em função do mecanismo de armazenamento de carga (ver Figura 3):

- Capacitores de dupla camada elétrica (CDCE), onde a capacitância é produzida pela separação eletrostática de cargas na interface entre o eletrodo e o eletrólito.
- Pseudocapacitores, que contam com rápidas e reversíveis reações redox faradaicas para armazenar as cargas.
- Híbridos, categoria na qual os dois eletrodos têm diferentes mecanismo de armazenamento de carga: um é capacitivo e o outro pseudocapacitivo. Teoricamente, esse grupo faz parte de uma classe mais ampla de supercapacitores que inclui dois materiais eletrodos diferentes: os supercapacitores assimétricos [30,31].

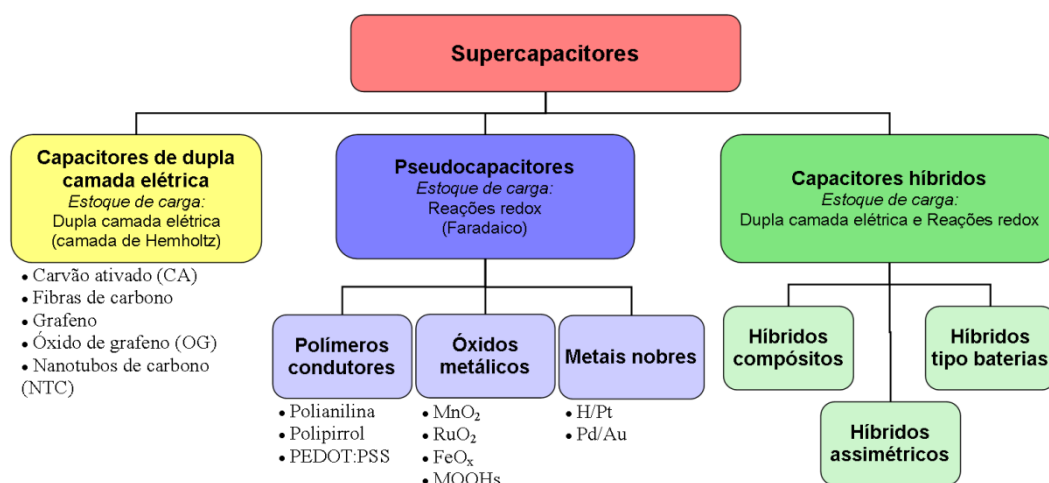


Figura 3. Classificação de supercapacitores baseada no mecanismo de armazenamento. Fonte: Elaboração própria com base em [30–32].

3.1.1. CAPACITORES DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA (CDCE)

Um CDCE é o tipo de supercapacitor mais disponível comercialmente, onde a carga elétrica é fisicamente armazenada em um processo de adsorção dos íons na interface entre o eletrodo/eletrolito sem ocorrência de transferência de elétrons [28]. Quando um CDCE é carregado, uma monocamada de solvente polarizada se forma na superfície do eletrodo, enquanto os íons no eletrólito formam outra camada próxima à superfície e, assim, dando origem a dupla camada elétrica (ver Figura 4). A dupla camada elétrica pode ser descrita por vários modelos, como os modelos de Helmholtz, de Gouy-Chapman, de Stern, de Grahame e de Bocris-Devanathan-Muller. De acordo com os modelos de Grahame e Brockris-Devanathan-Muller, a camada de cargas no eletrólito forma o plano externo de Helmholtz (PEH) enquanto que o plano interno de Helmholtz (PIH) se refere à monocamada de moléculas de solvente polarizada. A espessura da dupla camada elétrica reflete a capacitância do CDCE, quanto mais compacta ela for maior a capacitância observada [33,34].

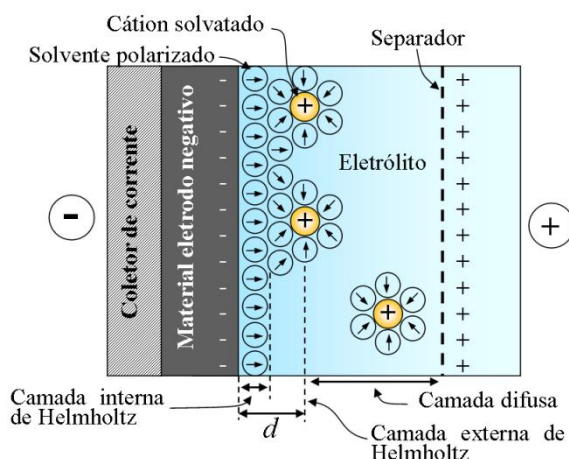


Figura 4. Ilustração esquemática de um capacitor de dupla camada elétrica (CDCE), mostrando a camada interna e externa de Helmholtz. Fonte: Elaboração própria com base em [33].

A capacitância específica de um CDCE é fortemente dependente da área superficial acessível e das propriedades de superfície do material eletrodo, de modo que ela pode ser estimada de acordo com a equação (1):

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A_s}{d} \quad (1)$$

onde ϵ_r é a permissividade relativa ou constante dielétrica do meio eletrólito, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, A_s é a área superficial do material eletrodo que é acessível aos íons do eletrólito, e d é distância entre a camada externa de Helmholtz e a superfície do eletrodo carregada. Assim, os CDCE podem obter alta capacitância quando a distância

de separação de cargas (d) é muito pequena e/ou apresenta grande área superficial do eletrodo poroso. O processo de carga/descarga de CDCEs somente envolve rearranjo de cargas, sem qualquer reação faradaica; assim, a dupla camada elétrica pode responder imediatamente a mudanças de potencial [28].

Para armazenar mais carga e obter maior capacitância dos CDCEs é necessário que o material eletrodo tenha grande e acessível área superficial específica. Tipicamente, uma variedade de materiais de carbono é amplamente adotada como materiais eletrodos para CDCEs devido a sua alta porosidade, excelente condutividade e grande área superficial (1000 a 3000 m²/g). Esses materiais de carbono incluem carvões ativados, aerogéis de carbono, carbonos com estrutura porosa hierarquizada, nanotubos de carbono, grafeno, entre outros. No entanto, é comum nas condições de preparo de materiais eletrodos de carbono a utilização de aglutinantes para promover a adesão ao coletor de corrente, o que acaba resultando na redução da condutividade e disponibilidade dos sítios de adsorção. Como resultado, a capacitância específica dos CDCEs tem sido limitada entre 100 a 250 F g⁻¹ [28,35,36].

3.1.2. PSEUDOCAPACITORES

Diferentes dos CDCEs, os materiais de eletrodos pseudocapacitivos armazenam carga através de processos faradaicos que envolvem reações redox rápidas e reversíveis na superfície e/ou próximo do material ativo. Esse mecanismo é associado com o estado de valência do material eletrodo como resultado da transferência de elétrons. O termo pseudocapacitância é comumente utilizado para identificar os materiais eletrodos cuja assinatura eletroquímica é capacitiva, mas ocorre armazenamento de carga pelas reações faradaicas. Esse processo tem sua origem faradaica como resultado dos processos termodinâmicos redox rápidos e reversíveis na superfície. No entanto, a capacitância surge como uma consequência da relação entre a variação da carga (ΔQ) e a variação de potencial (ΔE), de forma que a derivada dQ/dE representa a capacitância [28,37].

Os pseudocapacitores podem ser vistos como uma extensão do conceito de capacitores de dupla camada elétrica, apesar de não terem uma origem estritamente eletrostática. Suas curvas de voltametria cíclica e de carga/descarga galvanostática (Figura 5) apresentam características semelhantes às obtidas nos CDCEs (ver Figura 2a e c), porém com irregularidades devido às reações redox. A assinatura eletroquímica do armazenamento de energia por pseudocapacitância exibe um comportamento

intermediário entre os CDCEs (puramente eletrostáticos) e a difusão de estado sólido dominada pelas reações faradaicas em materiais do tipo bateria. [28,37].

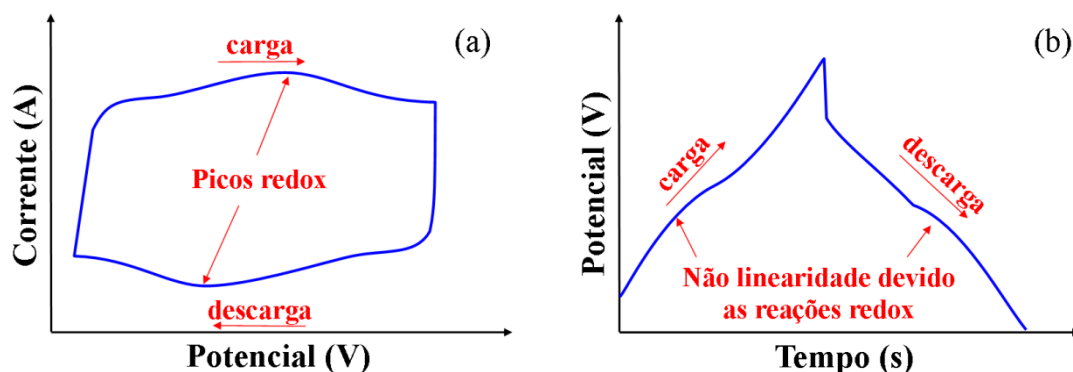


Figura 5. Ilustração do comportamento eletroquímico para um pseudocapacitor: (a) curva de voltametria cíclica e (b) curva de carga e descarga galvanostática. Fonte: Elaboração própria.

A Figura 6 ilustra os diferentes mecanismos faradaicos resultantes de características eletroquímicas distintas: *deposição em subtensão ou eletrossorção*, que ocorre quando depósito de íons sobre uma interface metal/eletrólito bidimensional em potenciais positivos para seu potencial redox reversível (p.ex., H^+ sobre Pt ou Pd^{2+} em Au); (2) *pseudocapacitância de intercalação*, na qual há intercalação de íons entre camadas ou túneis de um material redox ativo; (3) *pseudocapacitância redox*, em que ocorre, em certa medida, a conversão de espécies reduzidas que são eletroquimicamente absorvidas na superfície (ou próximo dela) de espécies oxidantes (ou vice versa) em um sistema redox de natureza faradaica (p.ex., RuO_2 ou MnO_2 , bem como em alguns polímeros condutores) [28,38].

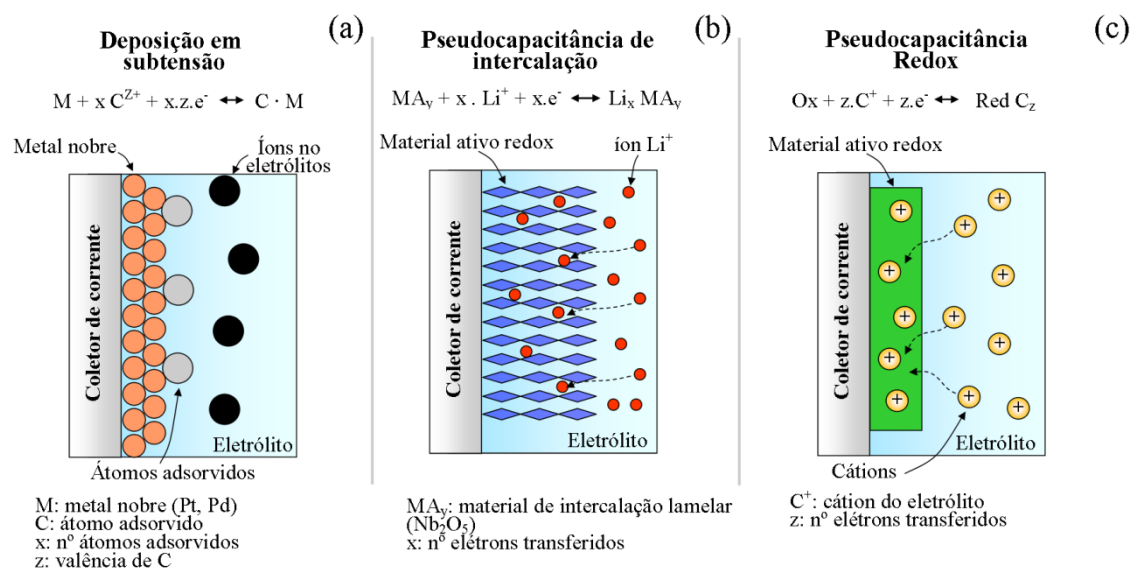


Figura 6. Ilustração dos três tipos de mecanismos que dão origem a pseudocapacitância. Fonte: Elaboração própria com base em [28,38].

A deposição em subtenção (Figura 6a) é bem conhecida em aplicações para a adsorção de átomos de hidrogênio sobre metais nobres catalíticos, como Pt, Rh, Ru e Ir, bem como para a eletrodeposição de cátions metálicos. Esse processo acontece em potenciais menos negativos do que o potencial de equilíbrio para redução dos cátions. Esse mecanismo, conhecido como eletrossorção, caracteriza-se pela boa reversibilidade da cinética de carga e descarga, porém apresentam pequena faixa de potencial operacional (0,3 a 0,6 V). Assim, a densidade de energia é limitada comparada com outros sistemas pseudocapacitivos [28,38].

Pseudocapacitância pode também ocorrer na inserção/intercalação dentro de materiais cristalinos lamelares como ilustrado Figura 6b. A intercalação é acompanhada por uma mudança de valência do metal para manter a neutralidade elétrica, sem que haja modificação da cristalografia do material ativo. Comparadas com os materiais de baterias, que são limitados pela difusão de estado sólido, a pseudocapacitância de intercalação é caracterizada por diversas assinaturas eletroquímicas como capacitor, tais como cinética de transporte de íons rápida, tempo de carregamento curto, taxas de capacidade e estabilidade cíclica altas. Um exemplo de típico material com pseudocapacitância de intercalação é o Nb_2O_5 ortorrômbico com estrutura lamelar aberta que permite a rápida difusão de íons através de sua rede cristalina [28,39].

A pseudocapacitância com base em reações redox usa a transferência de elétrons entre uma espécie oxidada e uma espécie reduzida. Essas reações são geralmente descritas como adsorção eletroquímica de cátions sobre a superfície de espécies oxidadas acompanhada de transferência de elétrons rápida e reversível através da interface eletrodo/eletrólito, como ilustrado na Figura 6c. Os óxidos metálicos, tais como RuO_2 , NiO , Co_3O_4 e MnO_2 , bem como polímeros condutores, como a polianilina e polipirrol) são exemplos clássicos de materiais pseudocapacitivo redox [28,32].

3.2. MATERIAIS ELETRODOS

Os supercapacitores (SCs) utilizam eletrodos compostos por substratos condutivos revestidos por uma fina camada de material ativo, que está associada a um coletor de corrente. Um material eletrodo ideal deve possuir algumas características essenciais, tais como condutividade elétrica alta, boa estabilidade química e térmica, área superficial específica alta, ser sustentável e de baixo custo. Os materiais eletrodos representam uma função vital em SCs, pois desempenham papel crucial no processo de

armazenamento de carga. Para obter uma densidade de energia alta em SCs, são utilizados materiais de capacitância específica alta, como os materiais pseudocapacitivos. Em supercapacitores, materiais de carbono, polímeros condutores e óxidos metálicos de transição têm sido reportados como os mais convincentes materiais eletrodos para desempenho eletroquímico acentuado [1,3,32].

Cada tipo de material eletrodo tem certas vantagens e limitações, bem como aplicações específicas. Os materiais de carbono, como candidatos ideais para CDCEs, apresentam alta condutividade, grande área superficial, baixa densidade, estabilidade térmica e química. No entanto, eles têm desvantagens, como baixa capacitância específica, densidade de energia reduzida e procedimentos de síntese complexos, o que dificulta a sua industrialização. Por outro lado, os óxidos metálicos e os polímeros condutores podem superar essas desvantagens com suas propriedades eletroquímicas aprimoradas. Os óxidos metálicos apresentam reações redox reversíveis e rápidas, preparação fácil com morfologia nanoestruturada controlável e densidade de energia relativamente alta. No entanto, suas principais limitações tecnológicas são baixa condutividade elétrica, janela de potencial limitada e baixa estabilidade cíclica [12].

3.2.1. POLÍMEROS CONDUTORES

Comparado aos outros materiais de eletrodo, os polímeros condutores (PC) representam função significativa para o desenvolvimento comercialmente viável de materiais supercapacitivos devido possuírem altas capacitância e densidade de energia, inerente flexibilidade, atividade redox ajustável através de modificações químicas, boa condutividade em estado dopado, janela de voltagem alta, produção fácil, bem como custo e impacto ambiental baixos [3,12].

Em geral, os polímeros condutores são definidos como polímeros orgânicos que conduzem eletricidade e possuem um sistema de ligação conjugado, ou seja, de ligações simples e duplas alternadas. Os típicos polímeros condutores incluem o poliacetileno (PA), o polipirrol (PPy), politiofeno (PTH), polianilina (PANI), dentre outros (ver Figura 7). Os PCs têm baixa condutividade e propriedades ópticas em seu estado primário, mas ao passarem pelo processo de dopagem, característico dos PCs e que os distingue dos demais polímeros, suas propriedades podem ser aprimoradas. A dopagem dos PCs geram portadores de carga livres (polarons e bipolarons), que são capazes de se deslocar ao longo da cadeia polimérica conjugada e, assim, promover o aumento da

condutividade do material [32,40,41].

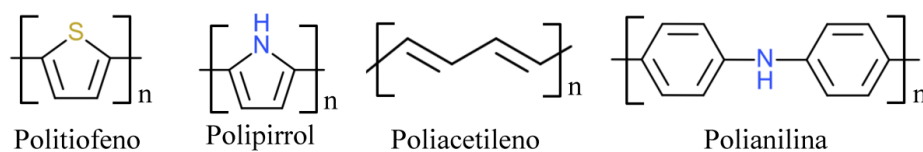


Figura 7. Exemplos de estruturas de típicos polímeros condutores. Fonte: Elaboração própria com base em [40]

Os principais métodos de dopagem de polímeros condutores envolvem a dopagem redox, que consiste na remoção ou adição de elétrons a partir de reações de oxidação ou redução, formando defeitos do tipo P ou tipo N, respectivamente. Além disso, existe a dopagem ácido/base, que é aplicada na dopagem da PANI. Essa sofre adição de prótons aos grupos imina em conjunto com contraíons, promovendo o rearranjo da estrutura do polímero [32,40,41].

Entre os PCs, a PANI é considerada um dos mais promissores materiais eletrodo devido tanto aos seus múltiplos estágios redox, que incluem pelo menos duas reações redox e três estados de oxidação; como também a alta capacitância específica teórica ($\sim 1200 \text{ F g}^{-1}$) e boa condutividade elétrica, que são altamente dependentes do grau de protonação e dos estados de oxidação da cadeia polimérica. A polianilina, além de exibir uma alta capacitância específica comparável aos óxidos metálicos, possui a vantagem de ser facilmente processada para a produção de eletrodos flexíveis e transparentes. Além disso, os precursores da PANI são mais acessíveis em termos de custo em comparação aos óxidos metálicos. Por esses motivos, os avanços em materiais eletrodos baseados em PANI têm sido amplamente destacados na literatura [42].

3.2.1.1. Polianilina

A polianilina (PANI) encontra aplicação em diversos campos, como em capacitores, sensores, trocadores de íons, agentes anticorrosivos e atuadores. Possui propriedades químicas e térmicas estáveis, além de uma química de dopagem/desdopagem ácido/base simples. A síntese desse polímero é relativamente fácil, podendo ser obtido por diferentes métodos químicos e eletroquímicos a partir da polimerização do monômero precursor, a anilina. A anilina é uma amina importante e amplamente utilizada em diversas aplicações industriais, que incluem a produção de corantes, drogas, resinas e aceleradores de vulcanização de borrachas. Recentemente, também tem sido explorada uma rota biotecnológica alternativa para a síntese da

anilina, como uma opção mais sustentável em comparação à síntese convencional baseada em fontes fósseis. Assim, a PANI se destaca como um polímero de baixo custo e que pode ser obtido a partir de um precursor sustentável [7,43,44].

A reação redox da PANI, associada com processo de dopagem/desdopagem simultânea, resulta em diferentes estados de oxidação (ver Figura 8a). Nesse sentido, a PANI exibe um estado completamente reduzido correspondente a leucoesmeraldina (LE), enquanto a pernigranilina (PE) é associada ao estado completamente oxidado. No entanto, a forma condutora da PANI é obtida na forma sal esmeraldina (SE), chamada assim por conta da sua cor verde característica, que possui maior estabilidade a temperatura ambiente, sendo um estado intermediário de meia oxidação obtido após a dopagem da base esmeraldina (BE). A PANI pode ser convertida entre seus três estados por oxidação ou redução, resultando em alteração de cor e de propriedades. A protonação da BE resulta na formação de portadores de carga polarons e bipolarons, que melhoram a condutividade da polianilina, enquanto que a pernigranilina e a base leucoesmeraldina são isolantes [45–47].

Uma das rotas de síntese mais amplamente usadas para produção da PANI condutora é a partir da oxidação da anilina em meio aquoso ácido, utilizando o agente oxidante persulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, conforme a reação estequiométrica ilustrada na Figura 8b [19].

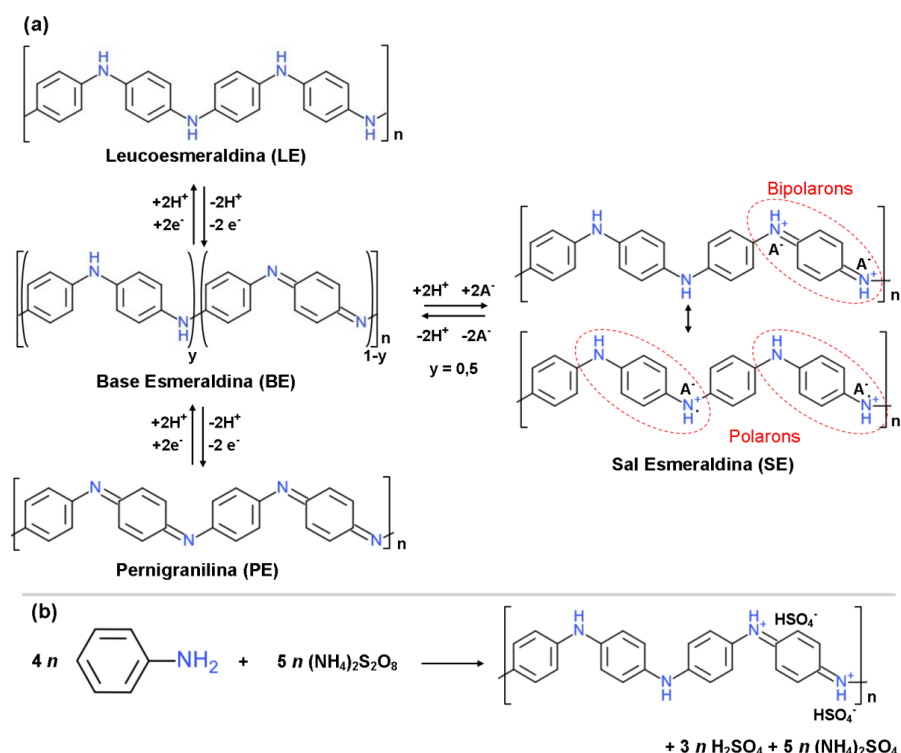


Figura 8. (a) Interconversão de diferentes formas da PANI e (b) reação estequiométrica da oxidação da

anilina com persulfato de amônio para produção do sal esmeraldina. A^- representa um ânion genérico. Fonte: Elaboração própria com base em [19,41,46].

A Figura 9 ilustra o processo de armazenamento de carga pela mudança do estado de dopagem da PANI, onde os íons do eletrólito são inseridos ou extraídos da cadeia do polímero. As cadeias de polianilina se tornam policátions carregados positivamente no pseudocapacitor durante o processo de carregamento (dopagem ácida, p.ex., utilizando solução de H_2SO_4 como eletrólito). Esses policátions irão atrair os ânions da solução eletrolítica (como o HSO_4^-) para intercalar à cadeia carbônica e promover a eletroneutralidade. Diferente dos óxidos metálicos, as cadeias poliméricas inteiras são expostas à dopagem/desdopagem de íons durante o ciclo carga/descarga, promovendo o inchamento/encolhimento do polímero [41,46].

Portanto, a pseudocapacitância na polianilina surge devido às reações quínicas reversíveis de superfície e a transferência de carga durante a eletrossorção das espécies carregadas nos sítios ativos do polímero, resultando em oxidação e mudança conformacional da cadeia polimérica nos respectivos sítios ativos [48].

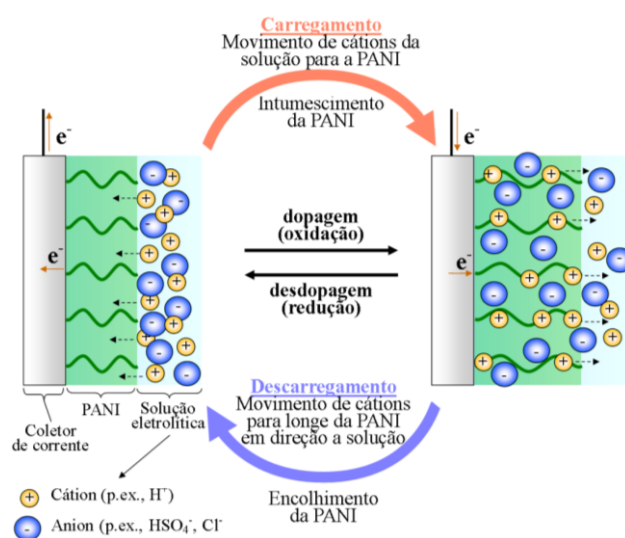


Figura 9. Esquema ilustrativo para o carregamento e descarregamento de um pseudocapacitor através do processo de dopagem/desdopagem da PANI. Fonte: Elaboração própria com base em [49,50]

A alta capacitância da PANI é atribuída aos seus múltiplos estágios redox e aos processos de carga/descarga que ocorrem em todo o seu volume. No entanto, ao longo de ciclos de carga e descarga prolongados, sua estrutura pode sofrer danos devido ao inchamento e encolhimento, resultando em instabilidade cíclica. Para contornar essa limitação, métodos de preparo de compósitos entre a PANI e outros materiais ativos tem sido alvo de estudos a fim de avaliar efeitos sinérgicos. Esses efeitos incluem o aprimoramento da condutividade de óxidos metálicos e da capacitância específica de

materiais carbonáceos, além do aumento da estabilidade cíclica da PANI [44].

Em resumo, os estudos com materiais eletrodos de PANI em supercapacitores tem sido direcionados para o preparo de eletrodos compósitos, uma vez que a pobre estabilidade cíclica de eletrodos de PANI pura não tem satisfeito os requisitos de aplicações práticas. No entanto, as propriedades eletroquímicas da PANI são conhecidas por serem bastante influenciadas pela morfologia de suas nanoestruturas [4,51]. Nesse sentido, a descoberta de um eficiente método de síntese para o preparo da PANI e o entendimento da função de parâmetros experimentais no controle da morfologia são aspectos muito importantes para adequação da nanoestrutura da PANI ao desafio de superação da instabilidade cíclica [44].

3.3. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE ELETRODOS BASEADOS EM PANI

Na literatura recente é possível encontrar diversos trabalhos voltados para o estudo eletroquímico de materiais eletrodos baseados em PANI. Gamal et al. combinaram a polimerização oxidativa *in situ* e o processo de adsorção em superfície para preparar um nanocompósito de PANI/PbS, que resultou em um eletrodo de alta capacitância específica (625 F g^{-1}) e retenção de capacitância de 95,5% em densidade de corrente de $0,4 \text{ A g}^{-1}$ após 5000 ciclos [52].

Karri et al. utilizaram cinzas voláteis de resíduo industrial no preparo de materiais compósitos de PANI através da polimerização oxidativa química da anilina em meio ácido e na presença das cinzas. Testes eletroquímicos foram realizados na configuração de célula simétrica e mostraram excelente desempenho, principalmente, na estabilidade cíclica com retenção de capacitância de 70% após 10.000 ciclos de carga/descarga em densidade de corrente de $0,75 \text{ A g}^{-1}$. Ao final, o eletrodo compósito de baixo custo é sugerido como candidato a aplicações em dispositivos de energia de alto desempenho [53].

Kuznetsov et al. sintetizaram uma série de compósitos de carbono/PANI usando diferentes proporções mássicas de anilina de 8 a 60% durante a polimerização química em meio ácido na presença de carvão ativado de alta área superficial ($1740 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Assim, o efeito da proporção de anilina na síntese de PANI foi avaliado por diferentes técnicas de caracterização. Os voltamogramas cíclicos dos compósitos apontaram a formação de alto grau de PANI apenas em proporções maiores que 40%, quando há a identificação dos picos redox da interconversão reversível entre a leucoesmeraldina e

esmeraldina, acompanhada de maior acúmulo de carga [54].

Outros estudos optaram por utilizar eletrodos formados apenas com PANI material ativo e, em geral, investigam a influência de parâmetros e de métodos de síntese na morfologia do polímero e seu consequente desempenho eletroquímico em aplicações de supercapacitores. Qiu et al. [4] prepararam PANI através de rota de polimerização oxidativa química assistida por micro-ondas e avaliaram o efeito da concentração de HCl e do agente oxidante sobre o rendimento da síntese e da condutividade. Esse método mostrou maiores rendimentos e valores de condutividade elétrica da PANI em comparação com método convencional de síntese. A caracterização morfológica indicou formação de PANI nanofibrosa com o aumento da concentração do ácido dopante, enquanto houve uma redução da ramificação de nanofibras com o aumento da concentração do oxidante. O desempenho eletroquímico das PANIs sintetizadas foram aprimoradas com o aumento de ambos as concentrações do ácido e do oxidante, o que foi atribuído a facilidade de transporte de cargas devido ao aumento do nível de dopagem e da cristalinidade da PANI, respectivamente.

Maile et al. [16] prepararam filmes de PANI sobre substrato de aço inox pelo simples método de adsorção de camada iônica e reações sucessivas (SILAR). O eletrodo de PANI com 20 ciclos de deposição ($0,66 \text{ mg cm}^{-2}$) destacou-se por apresentar alta capacitância específica de 710 F g^{-1} em densidade de corrente de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ e formação de uma estrutura mista de nanogrãos/nanofibras, que está relacionado a intercalação de íons eletrólitos mais facilitada no processo difusivo faradaico.

Martins et al. [55] avaliaram a síntese de PANI pela eletrodeposição em dois diferentes tempos e testaram suas propriedades pseudocapacitivas usando técnicas de caracterização eletroquímica, incluindo a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), que foi usada para avaliar a capacitância do material em região de baixa frequência entre $-0,20$ a $0,70 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). O eletrodo de PANI sintetizado no menor tempo mostrou maior capacitância específica, 295 F g^{-1} em 1 mA cm^{-2} . Esse resultado foi atribuído à observação na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma morfologia mais uniforme e com mais cavidades espaçosas entre os poros nanométricos. Essas são características que permitem uma maior penetração de íons do eletrólito nos sítios ativos do polímero. A análise de EIE pelo gráfico de Nyquist mostrou melhor comportamento capacitivo para a condição de potencial de $0,3 \text{ V}$ que corresponde ao estado condutivo esmeraldina.

Venkatesh et al. [56] avaliaram o efeito da razão oxidante/monômero no processo de síntese de PANI por polimerização química em meio bifásico e usando o FeCl_3 como agente oxidante. A formação do sal esmeraldina foi confirmada por diferentes técnicas de caracterização, incluindo na voltametria cíclica (VC) com a constatação dos picos redox referentes às transições leucoesmeraldina/esmeraldina da PANI. A análise de EIE dos filmes de PANI indicou um comportamento de um capacitor ideal com baixa resistência da solução e de transferência de carga. A máxima capacitância alcançada pelos eletrodos de PANI através dos testes de CDG foi de $30,2 \text{ F g}^{-1}$ para a razão oxidante/monômero de 0,75, condição de destaque perante as demais já que exibiu melhor condutividade e eficiência coulombica.

Firda et al. [11] investigaram o efeito do pKa e da estrutura de diferentes políácidos nas propriedades químicas e eletroquímicas da PANI. Os políácidos, o poliestireno sulfonado (PSS, pKa=1), o poli(ácido acrílico) (PAA, pKa=4,5) e o ácido tânico (TA, pKa=8,5), foram usados como dopantes para fabricar filmes multicamadas baseados em PANI. A acidez dos políácidos mostrou ser diretamente proporcional ao nível de dopagem do polímero, gerando maior condutividade ($2,53 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) e estabilidade química para PANI/PSS. Por outro lado, a PANI/PAA exibiu a maior retenção de capacitância 45% em 30 ciclos em relação às outras condições de dopagem e do homopolímero de PANI sob as mesmas condições.

Mahato et al. [51] realizaram um estudo detalhado da formação de PANI semicristalina sintetizada por rota química modificada em um sistema de refluxo a 70°C com adição gota a gota do agente oxidante (persulfato de potássio) sobre o monômero acidificado com solução de ácido clorídrico. As imagens de MEV da PANI mostraram a formação de uma massa porosa constituída de fibrilas com diâmetro uniforme. O material eletrodo preparado obteve uma capacitância específica de 551 F g^{-1} em taxa de 10 mV s^{-1} , além de uma excelente estabilidade cíclica avaliada em alta densidade de corrente com retenção de capacitância de 90,3% em 3000 ciclos. Esses resultados demonstram que o controle da morfologia da PANI sintetizada por rota de polimerização oxidativa química é uma abordagem promissora para o preparo de materiais eletrodos com alta capacitância e estabilidade cíclica em supercapacitores.

Capítulo IV

Materiais e Métodos

4.1.MATERIAIS

O perssulfato de amônio (APS, Sigma-Aldrich) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Vetec) de grau analítico foram utilizados no preparo dos filmes de polianilina. A anilina (AN, Acros Organics) foi purificada por destilação a vácuo antes do uso. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura Milli-Q. O substrato de deposição foi obtido a partir do recorte de uma chapa de aço inox 304 (adquirido na loja Super Inox Uberaba, ver Figura 10), resultando em área de deposição de 10 cm^2 . Então, o substrato foi lixado, submetido à decapagem ácida e lavado ultrassonicamente em água destilada por 5 minutos antes do processo de deposição.



Figura 10. Chapa de aço inox 304 com espessura de 0,5 mm e seu recorte para obter o substrato com área de deposição de 10 cm^2 . Fonte: elaboração própria.

4.2. PREPARO DE ELETRODOS DE FILMES DE PANI

O preparo dos eletrodos de PANI foi realizado por meio da deposição do polímero condutor na forma de filme sobre substratos de aço inox, usando o método de deposição assistida por ultrassom (US-CBD), como esquematizado na Figura 11. Esse procedimento de síntese de filmes de polianilina foi inspirado no trabalho de Deshmukh et al. [17], que envolveu a oxidação química da anilina (AN) com o perssulfato de amônio (APS) através do método CBD assistido por micro-ondas.

As concentrações dos reagentes utilizadas neste estudo foram estabelecidas com base no trabalho de Soudagar et al. [57]. Esse estudo empregou o método CBD em temperatura ambiente, utilizando a razão estequiométrica entre oxidante/monômero (rOM) de 1,25 (ver reação na Figura 8b) e a mistura reacional com concentração de ácido sulfúrico de $0,5\text{ mol L}^{-1}$. Considerando que propósito deste trabalho envolveu a variação da concentração do ácido na mistura reacional, testes preliminares de deposição foram realizados para as concentrações de 0,5, 1,0, 2,0, $4,0\text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico no meio reacional. No entanto, verificou-se que a condição com a maior

concentração do ácido resultou em uma carga de deposição significativamente baixa em comparação as demais condições. Diante disso, o estudo limitou-se ao preparo das soluções de anilina com as três primeiras concentrações de ácido sulfúrico mencionadas.

O procedimento é iniciado com a preparação de uma solução de persulfato de amônio com concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, ver Figura 11. Em frascos distintos, foram preparadas soluções de anilina com concentração de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ dissolvida em ácido sulfúrico (H_2SO_4): 1,0, 2,0 e $4,0 \text{ mol L}^{-1}$. Essa dissolução promove à formação do cátion anilínio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$), que é mais solúvel em água do que a anilina.

O ciclo de deposição começa com a imersão vertical do substrato de aço inox em um tubo de ensaio contendo 7 mL da mistura reacional, que consiste em uma proporção de 1:1 em volume das soluções AN e APS. Portanto, a mistura reacional resulta em um fator de diluição 2 em relação à concentração do ácido sulfúrico, ou seja, a concentração do ácido da mistura reacional é a metade daquela inicial na solução de anilina. Em seguida, o tubo foi colocado no banho ultrassônico (marca Elmasonic) operando em 37 kHz, com potência de 54 W e temperatura de 50°C por 10 minutos. No final da deposição, o substrato revestido com filme de PANI foi lavado com água destilada, seco e pesado.

Consecutivos ciclos de deposição foram repetidos até o filme alcançar a massa depositada próximo de $0,23 \text{ mg cm}^{-2}$, valor estabelecido com base naqueles encontrados em outros trabalhos na literatura [17,18,58]. As amostras de PANI foram identificadas de acordo com a concentração de ácido sulfúrico na mistura reacional utilizando os seguintes códigos: PANI-0,5, PANI-1 e PANI-2. Além disso, a mistura reacional remanescente após o final dos ciclos de deposição foi filtrada a vácuo para coletar precipitado de PANI. Posteriormente, o precipitado foi devidamente lavado com água destilada, seco em estufa a uma temperatura de 70°C e, por fim, armazenado para posterior etapa de caracterização.

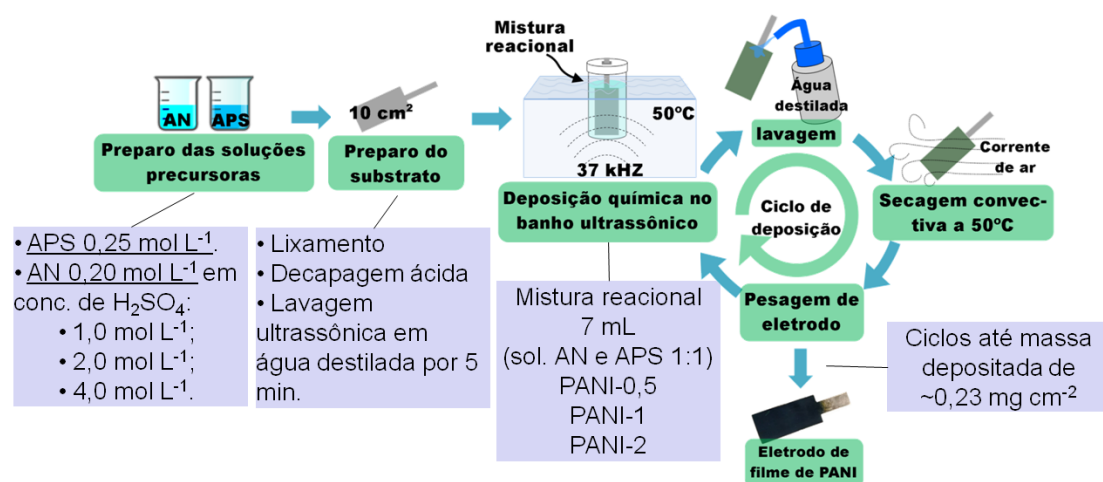


Figura 11. Esquema ilustrativo das etapas envolvidas na deposição de filme de PANI sobre substrato de aço inox. Fonte: Elaboração própria.

4.3. CARACTERIZAÇÃO

Para confirmar o sucesso da formação da PANI obtida em diferentes condições de síntese foram empregadas técnicas de caracterização espectroscópicas, estrutural, morfológica e eletroquímicas, que são descritas a seguir.

4.3.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de PANI foram obtidos utilizando pastilhas de KBr em um espectrômetro de infravermelho da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two (ver Figura 12). As amostras secas foram misturadas com KBr previamente seco, prensadas na forma de pastilha e, então, foram analisadas em modo de transmitância na faixa do espectro de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.



Figura 12. Espectrômetro de infravermelho da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two do NEREES/SergipTec¹. Fonte: elaboração própria.

¹ NEREES – Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe.

4.3.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VÍSEL (UV-VIS)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis) das amostras de PANI foram obtidos em um espectrofotômetro da Ocean Optics HR2000 equipado com uma fibra óptica e uma esfera integradora em modo de reflectância difusa (ver Figura 13). As amostras de PANI foram prensadas na forma de disco com diâmetro de 17 mm e espessura de 1,5 mm, garantindo a consideração de espessura semi-infinita necessária para utilização da função de Kubelka e Munk para as medidas de reflectância difusa [59]. Assim, essas amostras foram analisadas na faixa espectral de 300 a 600 nm.



Figura 13. Espectrofotômetro da Ocean Optics HR2000 do GPCM/NUPEG². Fonte: elaboração própria.

O espectro de UV-vis pode ser usado para determinar a diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO, sigla em inglês para *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO, sigla em inglês para *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), conhecida como lacuna HOMO-LUMO. Essa diferença de energia é análoga à separação de níveis de energia entre as bandas de valência e condução dos semicondutores inorgânicos [60]. Comumente, essa diferença de energia é denominada de lacuna de energia ou *band gap* (E_g) e é estimada a partir do método de Tauc [61], o qual se baseia na suposição que o coeficiente de absorção (α) depende da energia ($h\nu$) e pode ser expresso pela equação (2):

$$(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad (2)$$

onde h é a constante de Planck, ν é frequência do fóton, λ é o comprimento de onda, E_g é o *band gap* óptico e B é uma constante de proporcionalidade. O fator γ dependente da natureza da transição eletrônica, que para PANI é uma transição direta com valor de 1/2 [58,62]. Para medidas de reflectância difusa no espectro UV-vis é necessário converter

² GPCM – Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais; NUPEG – Núcleo de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe.

o espectro de reflectância para o correspondente espectro de absorção a partir da função de Kubelka e Munk:

$$F(R_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3)$$

onde R_{∞} é a reflectância da amostra, enquanto que k e s são os coeficientes de absorção e dispersão, respectivamente. Dessa maneira, pode-se substituir $F(R_{\infty})$ no lugar de α na relação de Tauc e, assim, construir o gráfico de $(F(R_{\infty})h\nu)^2$ versus a energia do fóton $h\nu$. Nesse gráfico, a região linear referente à transição eletrônica $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenoides da PANI foi extrapolada até a absorção zero para encontrar o valor do *band gap* óptico [63].

4.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras de PANI foram obtidos em um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 (ver Figura 14), operando em modo de varredura, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) e filtro de níquel com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura utilizada foi de 2° min^{-1} na faixa de 2θ de $5-60^\circ$ com um passo de 0,02. Antes das análises de DRX, as amostras de PANI foram submetidas a um processo de redução de tamanho e homogeneização manual, empregando almofariz e pistilo. Além disso, o controle da granulometria foi realizado utilizando uma peneira com abertura de 100 mesh (0,150 mm). Posteriormente, a polianilina em pó foi cuidadosamente preenchida na cavidade circular do porta-amostra do equipamento para iniciar o ensaio de DRX.

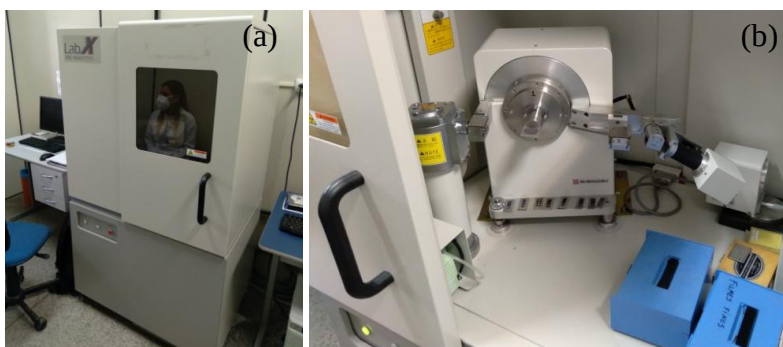


Figura 14. Difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 do LMDCEM/DCEM³. (a) Visão geral do equipamento e (b) visão interna. Fonte: elaboração própria.

³ LMDCEM – Laboratório Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais

4.3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A caracterização morfológica dos filmes de PANI foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JSM 6390LV/LGS (ver Figura 15a). Os filmes foram previamente recobertos com uma fina camada de prata utilizando metalizador Dentum Vacuum Desk (ver Figura 15b) e as micrografias foram obtidas na tensão de 20kV. A análise de tamanho de partículas das imagens de MEV obtidas foram realizadas com o programa de acesso livre *ImageJ* versão 1.53t a partir da medida de pelo menos 100 partículas.

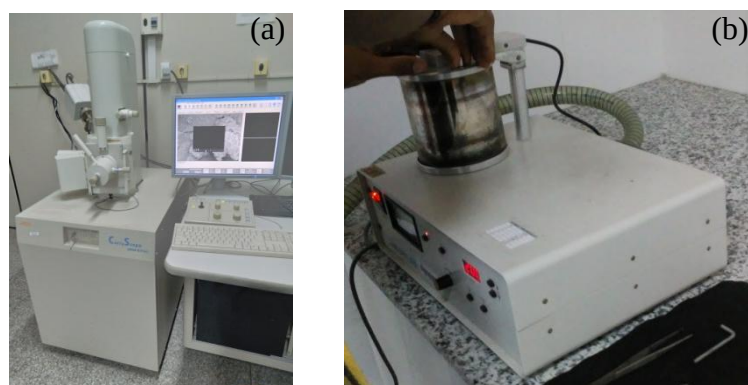


Figura 15. (a) microscópio eletrônico de varredura JEOL do LMDCEM³/DCEM e (b) metalizador Dentum Vacuum Desk do LCNT⁴/NUPEG. Fonte: elaboração própria.

4.4. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS

Para avaliar o desempenho supercapacitivo dos eletrodos de filmes de PANI preparados, utilizou-se três distintas técnicas eletroquímicas: a Voltametria Cíclica; o teste de Carga e Descarga Galvanostática; e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Todos os ensaios foram conduzidos em uma célula na configuração de três eletrodos, conforme mostrado na Figura 16a, utilizando solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ como eletrólito. Utilizou-se o potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 100N da Metrohm Autolab (ver Figura 16b), controlado pelo programa NOVA 2.1.3.

Os filmes de PANI foram depositados sobre substrato de aço inox, os quais foram utilizados como eletrodo de trabalho. Para os eletrodos de referência e auxiliar, foram empregados um eletrodo saturado de calomelano⁵ (ESC) e um eletrodo de folha de platina, respectivamente.

⁴LCNT – Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia

⁵Todas as medidas de potencial ao longo do texto são expressas em referência ao eletrodo saturado de calomelano.

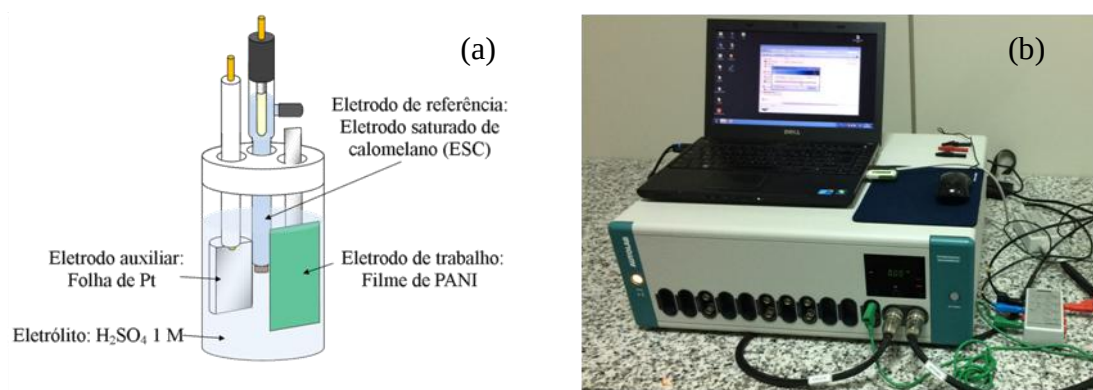


Figura 16. (a) Potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 100N da Metrohm Autolab do LCNT/NUPEG e (b) célula eletroquímica em configuração de 3 eletrodos utilizada nas análises eletroquímicas. Fonte: elaboração própria.

4.4.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)

Os voltamogramas cíclicos das amostras de PANI foram obtidos no intervalo de potencial de -0,2 a 0,8 V e em diferentes taxas de varredura de potencial: 5, 10, 20, 50, 75 e 100 mV s^{-1} . Como a PANI trata-se de um material de caráter pseudocapacitivo, espera-se que suas curvas de VC tenham forma similar aquelas da Figura 17. Assim, as curvas VC foram utilizadas para avaliar a capacidade de armazenamento de carga dos eletrodos de PANI através da determinação da capacitância específica usando a equação (4):

$$C_s = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I(E) dE}{2\Delta E \cdot v' \cdot m} \quad (4)$$

onde C_s é a capacitância específica (F g^{-1}); $I(E)$ é corrente instantânea (A); $\Delta E = (E_2 - E_1)$ é a amplitude da faixa de potencial; m é a massa de PANI depositada (g); $\int_{E_1}^{E_2} I(E) dE$ é a área entre as curvas de oxidação e redução do ensaio de VC; e v' é a taxa de varredura de potencial (V s^{-1}) [64].

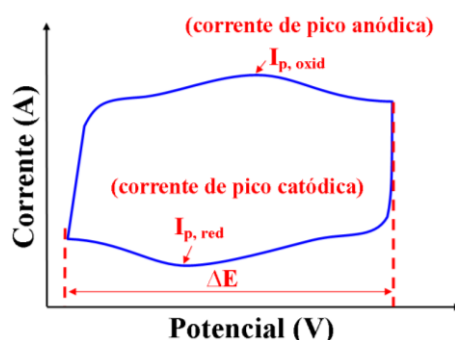


Figura 17. Exemplo da forma esperada das curvas de voltametria cíclica para o filme de PANI com indicação dos picos redox da transição leucoesmeraldina/esmeraldina. Fonte: elaboração própria.

A natureza das reações eletroquímicas do filme de PANI também foi investigada através das curvas de VC. Para isso, as correntes de pico redox (ver Figura 17) relacionadas à transição leucoesmeraldina/esmeraldina (LE/SE) foram analisadas quanto a sua dependência com a taxa de varredura. Quando essa dependência é linear com a raiz quadrada da taxa de varredura, a transição LE/SE é dita ser controlada por difusão e deverá seguir a equação de Randles-Sevcik :

$$I_p = -0,446nFAC_e \left(\frac{nFv'D}{RT} \right)^{0,5} \quad (5)$$

onde I_p é a corrente de pico (A); v' é a taxa de varredura de potencial ($V s^{-1}$); n é o número de elétrons transferidos na reação redox; F é a constante de Faraday ($C mol^{-1}$); A_s é a área superficial do eletrodo (cm^2); C_e é a concentração do eletrólito ($mol cm^{-3}$); D é o coeficiente de difusão do eletrólito ($cm^2 s^{-1}$); R é a constante universal dos gases ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$); e T é a temperatura da célula eletroquímica (K). Assim, a equação de Randles-Sevcik pode ser empregada para calcular os coeficientes de difusão de prótons no processo de dopagem/desdopagem da PANI [56,65].

4.4.2. TESTE DE CARGA E DESCARGA GALVANOSTÁTICA (CDG)

Uma janela de potencial de -0,2 a 0,8 V (vs. ESC) foi empregada no registro da curva de CDG para diferentes densidades de corrente de 0,5, 1, 2, 5 e 10 $A g^{-1}$. A Figura 18 ilustra o formato das curvas de carga e descarga para um eletrodo pseudocapacitivo. Quando a corrente do teste de CDG é invertida, ocorre uma queda de potencial (ΔE_{RSE}) que está relacionada à resistência em série equivalente (RSE) da célula eletroquímica. Essa resistência, também conhecida como resistência interna, é definida como a soma das resistências do eletrólito, do eletrodo e da resistência de contato entre o material eletrodo e o coletor de corrente [66]. A RSE é calculada pela equação (6):

$$RSE = \frac{\Delta E_{RSE}}{2|I_{CDG}|} \quad (6)$$

onde I_{CDG} é a corrente aplicada no teste CDG (A), obtida pela multiplicação da densidade de corrente pela massa do filme de PANI depositada no eletrodo [67].

A capacitância específica também foi obtida através da curva de CDG por meio da equação (7):

$$C_s = \frac{2 \cdot i \cdot \int_{t_1}^{t_2} E(t) dt}{E_2^2 - E_1^2} \quad (7)$$

onde i é densidade de corrente na descarga ($A \text{ g}^{-1}$); E_2 é potencial final de descarga (V); E_1 é o potencial de descarga após a queda de potencial (ΔE_{RSE}); $\int_{t_1}^{t_2} E(t) dt$ representa a área sob a curva de CDG na etapa de descarga ($s \text{ V}^{-1}$) [68–70]. A curva de descarga é utilizada ao invés da curva de carregamento, pois nessa há uma perda de carga devido à ineficiência Coulombica [71].

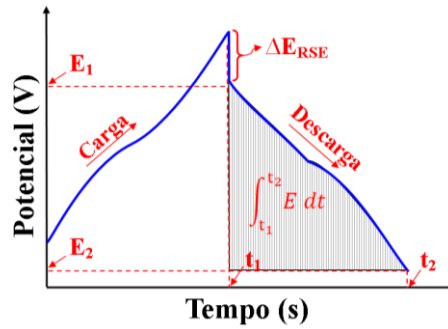


Figura 18. Exemplo da forma esperada das curvas de carga descarga galvanostática para o filme de PANI. Fonte: elaboração própria.

A estabilidade cíclica é outra característica importante no estudo de supercapacitores. Para testar a estabilidade do material eletrodo durante ciclos de carga e descarga, foi realizado o monitoramento do valor capacitância específica obtida no teste de CDG. Para isso, 1000 ciclos de carga e descarga foram registrados no intervalo de potencial de -0,2 a 0,8 V usando uma densidade de corrente de $5 A \text{ g}^{-1}$, condição também utilizada no estudo de Arulmani *et al.* [10] para avaliar eletrodo de filme de PANI. Os resultados são apresentados em forma gráfica relacionando o parâmetro retenção de capacitância (RC) em função do número de ciclos. Esse parâmetro é obtido com base na equação (8):

$$RC(\%) = \frac{C_s}{C_{s0}} \times 100\% \quad (8)$$

onde C_s é capacitância específica no ciclo n e C_{s0} é a capacitância específica inicial [11].

4.4.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

As medidas EIE foram realizadas no intervalo de frequência de 0,01 Hz a 10 kHz, aplicando um sinal senoidal de 10 mV. A representação e análise dos dados de

impedância foram realizadas usando: o *gráfico de Nyquist* (ver Figura 19a), ou seja, o negativo da impedância imaginária ($-Z'$) versus a impedância real (Z''); e o *gráfico de Bode* para o ângulo de fase (θ) versus o logaritmo da frequência (ver Figura 19b). Esse último gráfico é útil para visualizar as contribuições resistivas e capacitivas de eletrodos em baixa frequência. Em um capacitor ideal, o valor do θ deve ser 90° , enquanto que um valor próximo à zero indica o predomínio do comportamento resistivo [72]

Para um melhor entendimento do comportamento capacitivo, foram determinados os componentes da capacitância complexa (C^*), ver equação (9). As capacitâncias real (C') e imaginária (C'') são definidas, respectivamente, pelas equações (10) e (11) e também podem ser apresentadas na forma do gráfico de Bode (ver Figura 19c e d).

$$C^* = C' - C'' \quad (9)$$

$$C' = -\frac{Z''}{\omega|Z|} \quad (10)$$

$$C'' = \frac{Z'}{\omega|Z|} \quad (11)$$

onde $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ é o valor absoluto (ou módulo) da impedância complexa e $\omega = 2\pi f$ é a velocidade angular do sinal senoidal de baixa amplitude [73]. A partir dos gráficos de Bode para C' e C'' , pode-se determinar, respectivamente, a capacitância do eletrodo na menor frequência ($C'_{f_{min}}$) e a constante de tempo de relaxação (τ_0). Essa constante é considerada um fator de mérito para supercapacitores e está relacionada ao tempo mínimo necessário para que o dispositivo descarregue 50% de sua energia total [74–77]. A constante de tempo de relaxação é calculada com base na equação (12):

$$\tau_0 = \frac{1}{2\pi f_0} \quad (12)$$

onde f_0 é a frequência correspondente a posição do pico de máximo no gráfico da Figura 19d [72,78].

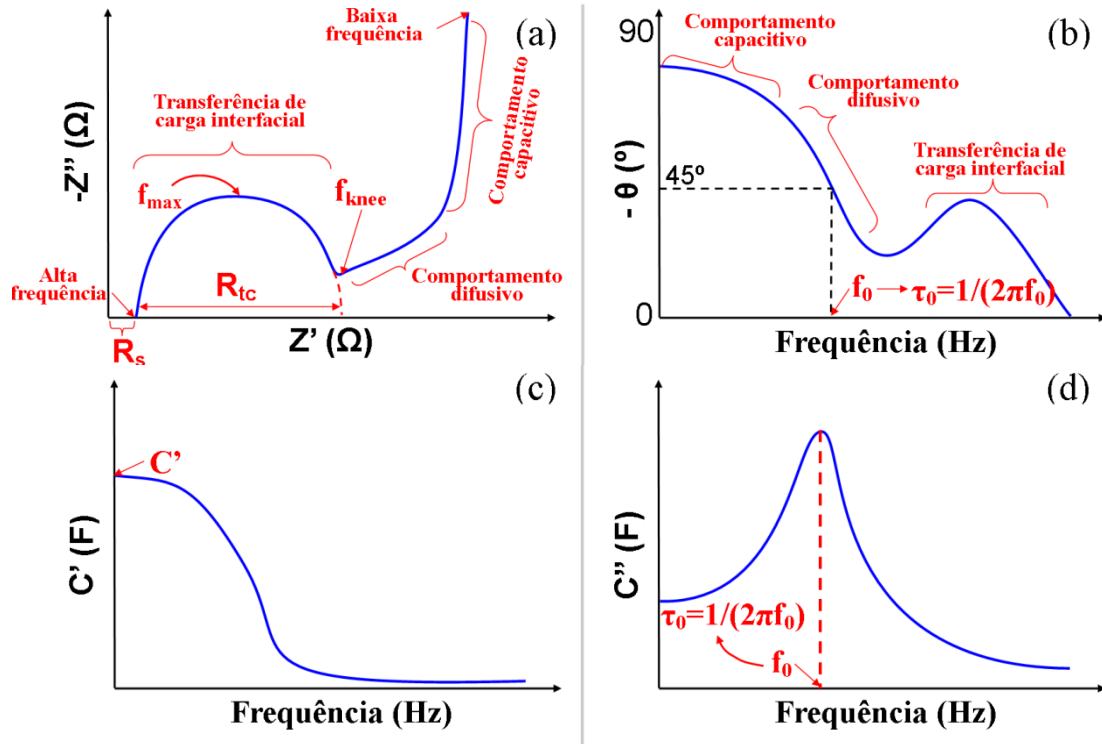


Figura 19. Gráficos de (a) Nyquist e de (b) Bode para o ângulo de fase, (c) a capacitâncias real e (d) imaginária. Fonte: elaboração própria com base em [79].

O gráfico de Nyquist de um supercapacitor típico (ver Figura 19a) geralmente consiste de um semicírculo achatado em alta frequência e a região de Warburg, formada por uma linha oblíqua com ângulo de 45° em frequências intermediárias e uma linha aproximadamente vertical em baixa frequência [72,79]. O valor de alguns parâmetros pode ser estimado graficamente, como a resistência da solução de eletrólito (R_s), que está associada ao ponto de interseção da extremidade do semicírculo na região de alta frequência com o eixo real, e à resistência de transferência de carga (R_{tc}), correspondendo ao diâmetro do semicírculo [72,80]. Esse último parâmetro é atribuído à soma das resistências do eletrólito na estrutura porosa do eletrodo, do próprio eletrodo e de contato entre o material eletrodo e o coletor de corrente [66].

Na região do semicírculo, em frequências intermediária, é possível determinar a constante de tempo do processo (τ_{rxn}), que representa o quão rápido ocorre à transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito [72], por meio da equação (13):

$$\tau_{rxn} = R_{tc} \times C_{dc} = 1/\omega_{max} = 1/2\pi f_{max} \quad (13)$$

onde C_{dc} representa a capacitância de dupla camada elétrica na interface e ω_{max} é a velocidade angular obtida da frequência correspondente ao valor máximo da impedância imaginária ($-Z''$). Já a região de transição entre o semicírculo em alta frequência e a região linear no gráfico de Nyquist é identificada pela frequência *knee* (f_{knee}). Esse

parâmetro representa a frequência máxima abaixo da qual os efeitos difusionais predominam, ou seja, é ponto em que a região de Warburg tem início. Em baixas frequências, após a reposta de impedância linear de 45°, a curva tende a ficar paralela ao eixo da impedância imaginária (Z''), indicando o predomínio do comportamento capacitivo [73].

Uma abordagem mais detalhada como o ajuste de modelos de circuitos equivalentes (MCE) em estudo. Essa abordagem consiste na utilização de componentes elétricos ideais (tais como resistores, capacitores e indutores) para formular circuitos elétricos equivalentes que simulem a resposta de impedância de processos eletroquímicos associados a fenômenos interfaciais e reações redox [81].

Em eletrodos pseudocapacitivos, como é caso do presente trabalho, o ajuste de MCEs possibilita a separação da capacitância por dupla camada elétrica e por pseudocapacitância [82,83]. Um circuito equivalente que pode ser utilizado para descrever materiais pseudocapacitivos consiste na derivação do circuito de Randles (Figura 20a). Esse modelo (ver Figura 20b) é formado pela impedância Warburg correspondente à difusão em comprimento finito e por elementos de fase constante (EFC), que são utilizados para explicar os desvios do comportamento ideal de elementos capacitivos, geralmente, decorrentes de defeitos superficiais em nível macroscópico [51,73]. A impedância do elemento de fase constante é expressa pela equação (14):

$$Z_{EFC} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (14)$$

onde Q é o parâmetro relacionado ao caráter capacitivo do sistema ($\Omega^{-1}s^{n_2}$), o expoente n está relacionado a heterogeneidade da superfície do material e o símbolo i denota o número imaginário ($i = \sqrt{-1}$). O parâmetro n tem um intervalo de variação de 0 a 1, permitindo uma relação direta com o comportamento capacitivo ideal quando $n = 1$ (i.e., a equação (14) se torna $Z_{EFC} = 1/i\omega C$), ou com um comportamento puramente resistivo quando $n = 0$ [84].

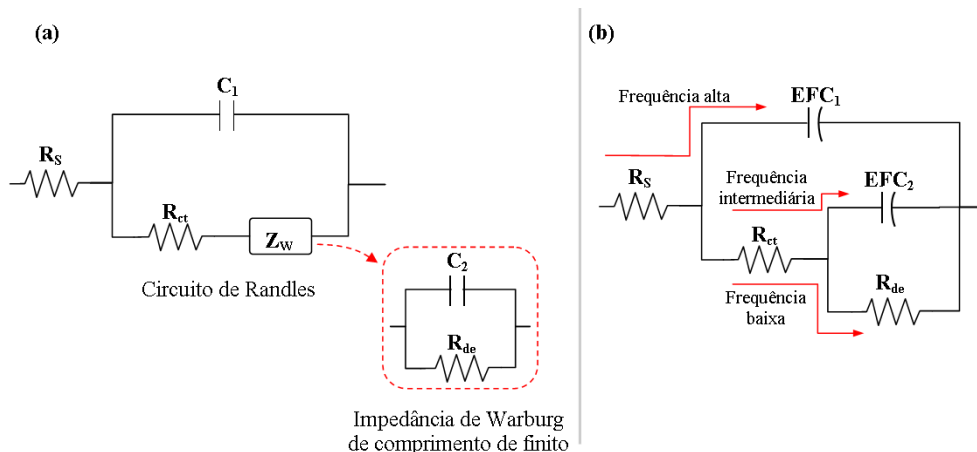


Figura 20. Modelos de circuito equivalente: (a) de Randles e o derivado de Randles contendo os elementos de fase constante e a impedância de Warburg de comprimento finito usado para a análise dos resultados de impedância. Fonte: elaboração própria com base em [85,86]

No modelo da Figura 20b, a resistência da solução (R_s) tem sido colocada em série com todos os outros elementos do circuito, pois a corrente passa através da solução do eletrólito em todas as frequências. Na região de alta frequência, após passagem através de R_s , a corrente passa através de um elemento de fase constante (EFC_1), que corresponde à capacitância por dupla camada elétrica. Conforme a frequência diminui, a impedância oferecida por EFC_1 aumenta rapidamente e, portanto, na região de frequência intermediária, a corrente passa através da resistência à transferência de carga (R_{tc}) e do outro elemento de fase contínua (EFC_2), que representa a pseudocapacitância do material eletrodo. Na região de baixa frequência, EFC_2 oferece uma impedância muito maior, assim, a corrente passa através da resistência de dessorção (R_{de}), que representa a resistência para dessorção de íons do material ativo [73,82]. A R_{de} também é referida como resistência de fuga faradaica (*faradaic leakage resistance*) e espera-se que ela apresente um valor elevado para garantir menor perda de armazenamento de carga devido à fuga de corrente por reações redox irreversíveis [87,88].

Nesse sentido, o ajuste do modelo supracitado aos dados de impedância dos eletrodos de filme de polianilina para estimar os parâmetros do circuito equivalente foi conduzido utilizando o pacote Python *Impedance.py*, que é disponível gratuitamente [89]. Para verificar a qualidade do ajuste do modelo de circuito equivalente aos dados experimentais, calculou-se a soma ponderada reduzida dos quadrados dos resíduos (S_v), utilizando o peso estatístico proporcional $(1/(Z'_{calc})^2$ e $1/(Z''_{calc})^2$), como mostrado pela equação (15):

$$S_v = \frac{1}{n_{gl}} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(Z' - Z'_{calc})^2}{Z'_{calc}^2} + \frac{(Z'' - Z''_{calc})^2}{Z''_{calc}^2} \right] \quad (15)$$

onde Z' e Z'' são os dados de impedância obtidos experimentalmente, Z'_{calc} e Z''_{calc} são os dados calculados usando o modelo de circuito equivalente, n_{gl} é o número de graus de liberdade dado por: $n_{gl} = 2N - p$; onde N é o número de medidas e p é o número de parâmetros de ajustes usados no modelo. Assim, S_v indica a discrepância entre as impedâncias experimentais e as calculadas, sendo minimizada por meio da seleção adequada dos parâmetros de ajuste ótimo [84,90,91].

3.1.DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DO SUPERCAPACITOR

Nessa etapa, selecionou-se a condição de síntese dos eletrodos de PANI que promoveu o melhor desempenho supercapacitivo para ser utilizada na montagem de um dispositivo supercapacitor simétrico de acordo com o esquema ilustrativo apresentado na Figura 21.

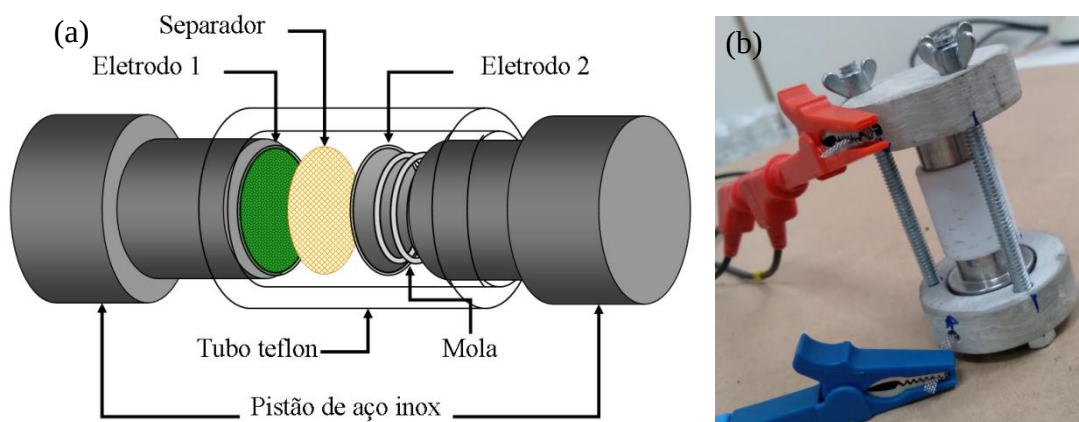


Figura 21. (a) Esquema ilustrativo da célula do tipo Swagelok utilizada para montagem do dispositivo supercapacitor e (b) o aparato real utilizado na montagem do dispositivo supercapacitor. Fonte: elaboração própria.

Para isso, substratos de aço inox 304 na forma de disco com diâmetro aproximado de 16,91 mm (área de deposição de 2,2 cm²) foram revestidos em apenas um dos lados com filme de PANI pelo método de deposição US-CBD esquematizado na Figura 11. Contudo, utilizou-se um tubo com fundo chato, no qual o disco de aço inox foi posicionando ao fundo, de modo a expor apenas uma das faces à mistura reacional durante o processo de deposição.

Em seguida, dois eletrodos de PANI foram inseridos em uma célula do tipo

Swagelok [92], com diâmetro interno de aproximadamente 17 mm (ver Figura 21). Entre os eletrodos, utilizou-se um separador de papel de filtro para isolá-los eletricamente. O separador foi umedecido com 20 µL de solução de H₂SO₄ com concentração de 1 mol L⁻¹. Após a montagem da célula, o dispositivo foi avaliado quanto sua aplicabilidade no armazenamento de energia pelas técnicas de VC, CDG e EIE utilizando a configuração de dois eletrodos (ver Figura 21b).

A densidade de energia (E_s) e a densidade de potência (P_s) são os principais parâmetros de desempenho de dispositivos supercapacitores. Em geral, os dados do teste de CDG se aproximam mais das condições reais de operação de um dispositivo de armazenamento de energia e, portanto, geralmente é utilizado na determinação da capacitância específica e dos parâmetros de desempenho, que podem ser calculados partir das equações (16) e (17):

$$E_s \left(\frac{Wh}{kg} \right) = 0,5 \frac{C_s (\Delta E_d)^2}{3,6} \quad (16)$$

$$P_s \left(\frac{W}{kg} \right) = 3600 \frac{E_s}{t_d} \quad (17)$$

onde ΔE_d é variação de potencial de descarga após a queda de potencial (ΔE_{RSE}) no processo de descarga (V) e t_d é o tempo de descarga (s) [93,94].

Capítulo V

Resultados e Discussão

5.1.DEPOSIÇÃO DE FILME DE PANI

Os eletrodos de polianilina foram preparados através de sucessivos ciclos de deposição (ver Figura 22a e b). Isso resultou em filmes de tonalidade verde escura, característica do sal esmeraldina, com uma massa média final por área de $0,23 \pm 0,06 \text{ mg cm}^{-2}$. O ganho de massa do filme de PANI mostrou uma relação linear com o número de ciclos e notou-se uma tendência de aumento na taxa média de deposição por ciclo, relacionada à concentração do ácido sulfúrico, conforme observado nas equações lineares na Figura 22a. Entretanto, ao comparar essas taxas, considerando a variabilidade estimada pelo desvio padrão amostral (DP) das medidas em duplicata, não é possível evidenciar diferenças estatisticamente significativas entre elas.

Em estudo anterior de deposição do filme de PANI em substrato de aço inox por método de deposição por banho químico assistido por micro-ondas [95], notou-se que a acidez tem efeito positivo no ganho de massa depositada. No entanto, esse efeito é menos pronunciado em razões oxidante/monômero mais elevadas ($r_{OM} > 1$), ou seja, com concentrações mais baixas de anilina. A explicação para esse feito da concentração de ácido se baseia no favorecimento da nucleação homogênea. Durante polimerização da anilina em meio fortemente ácido, as moléculas e radicais de anilina estão presentes predominantemente na forma iônica, favorecendo uma rápida cinética de formação e gerando uma alta concentração de oligômeros de fenazina. Essas espécies agem como centros de nucleação para o subsequente crescimento da cadeia polimérica [96–98]. Assim, a adsorção dessas espécies intermediárias no substrato pode ser intensificada, resultando em um aumento na taxa de deposição de filmes de PANI.

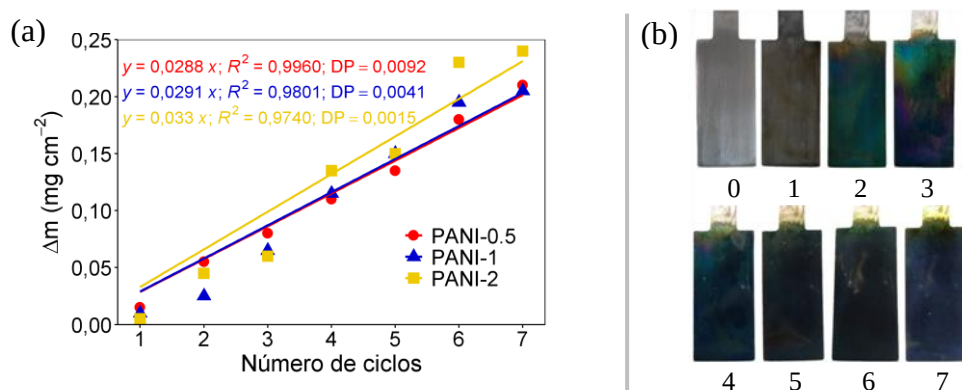


Figura 22. (a) Ganho de massa por área em função do número de ciclos de deposição. (b) Imagens do eletrodo de filme de PANI após cada ciclo de deposição. DP: desvio padrão amostral.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA PANI

As espectroscopias de FTIR e UV-vis bem como as análises de DRX e MEV foram realizadas para caracterizar a estrutura e a morfologia da PANI. O espectro de FTIR no intervalo de 1700 a 700 cm^{-1} (ver Figura 23) evidencia a formação da PANI na forma de sal esmeraldina devido à presença das bandas 1558 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} , atribuídas as ligações C=C nos grupos quinoídes (Q) e benzenóides (B), respectivamente, como observado na ver Tabela 1. A intensidade relativa das duas bandas mencionadas anteriormente pode ser relacionada à oxidação dos anéis benzenóides na cadeia polimérica e, então, fornece uma estimativa do grau de oxidação da PANI [99,100]. Considerando que as intensidades relativas das amostras de PANI-05, PANI-1 e PANI-2 ficaram próximas da unidade (1,07; 1,04 e 1,10, respectivamente), então, pode-se supor que as amostras apresentaram um grau de meia oxidação típica do sal esmeraldina [99].

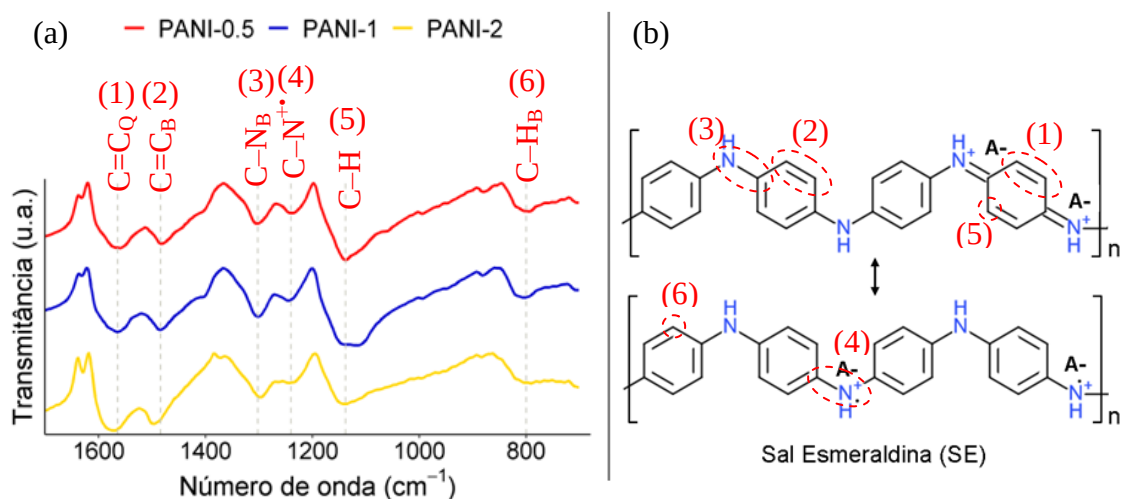


Figura 23. (a) Espectros de FTIR das amostras de PANI preparadas com diferentes concentrações H_2SO_4 . (b) Estrutura química da PANI-SE com identificação das atribuições das bandas identificadas nos espectros de FTIR das amostras.

Bandas adicionais também estão presentes e podem ser atribuídas a: estiramento C-N de aminas aromáticas secundárias (1302 cm^{-1}); estiramento $\text{C}-\text{N}^+$ em segmentos polarônicos (1240 cm^{-1}), característico da PANI protonada; deformação fora do plano C-H das unidades $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$ ou $\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}$ (1138 cm^{-1}); deformação fora do plano C-H em anéis quinoídes, originário de pares de átomos de H adjacentes aos anéis benzênicos 1,4-dissubstituído, que confirmam a predominância de acoplamento *para* entre unidades constituintes da estrutura da PANI (804 cm^{-1}). A similaridade entre os espectros indica

que todas as amostras foram estruturalmente análogas [10,54,56,96,101,102].

Tabela 1. Posições e atribuições das bandas de FTIR mostradas na Figura 23.

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuição de picos	Ref.
PANI-0,5	PANI-1	PANI-2		
1560	1564	1570	Estiramento C=C nos anéis quinoides	[10,56,96]
1482	1484	1498	Estiramento C=C nos anéis benzenoide	[10,56,96]
1304	1302	1298	Estiramento C-N nas aminas secundárias aromáticas	[10,96]
1240	1244	1244	Estiramento C-N ⁺⁺ em segmentos polarônicos	[56,102,103]
1138	1128	1138	Deformação no plano C-H dos grupos B-N ⁺ -H=Q	[102,103]
796	804	792	Deformação fora do plano C-H nos anéis benzênicos 1,4-dissubstituído	[10,56,96,103]

Nos espectros de UV-vis das amostras de PANI, mostrados na Figura 24a, são identificadas três bandas principais, que podem ser relacionadas da seguinte forma: entre 341 e 344 nm, é atribuída à transição eletrônica $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenoides; na faixa de 381 a 438 nm, é atribuída à transição polaron- π^* , o que evidencia que a PANI está no estado de sal esmeraldina em acordo com os resultados de FTIR; e entre 643 e 646 nm, é atribuída a transição polaron- π do anel quinóide [63,104].

Por meio da análise dos gráficos Tauc (ver Figura 24b), que envolve a extrapolação da região linear referente à transição eletrônica na lacuna HOMO-LUMO (ver Figura 24c), foram determinados os seguintes valores de *band gap* (E_g) de 2,87, 2,77 e 2,33 eV correspondentes às amostras de PANI-0,5, PANI-1 e PANI-2, respectivamente. Esses valores indicam uma tendência de redução do *band gap* com o aumento da concentração do ácido sulfúrico, o que provavelmente resulta na elevação do número de portadores de carga, como polarons e bipolarons, que são responsáveis por acentuar a condutividade elétrica de polímeros condutores [40].

Os padrões de difração de raios X das amostras de polianilina são apresentados na Figura 24d. Todas as amostras mostraram-se semelhantes entre si, estando em consonância com trabalhos anteriores [105,106]. Os padrões de DRX exibiram picos amplos, indicando o domínio cristalino na estrutura amorfa da PANI, localizados em $2\theta = 19,5^\circ$ e $25,3^\circ$, os quais podem ser atribuídos aos planos cristalográficos da PANI na forma de sal esmeraldina (JCPDS 53-1891). Esses picos amplos são relacionados à periodicidade paralela (devido às forças de atração de Van der Waals e ligações de hidrogênio) e perpendicular das cadeias (devido à sobreposição de orbitais π entre os anéis das cadeias de PANI), respectivamente [51,101,107].

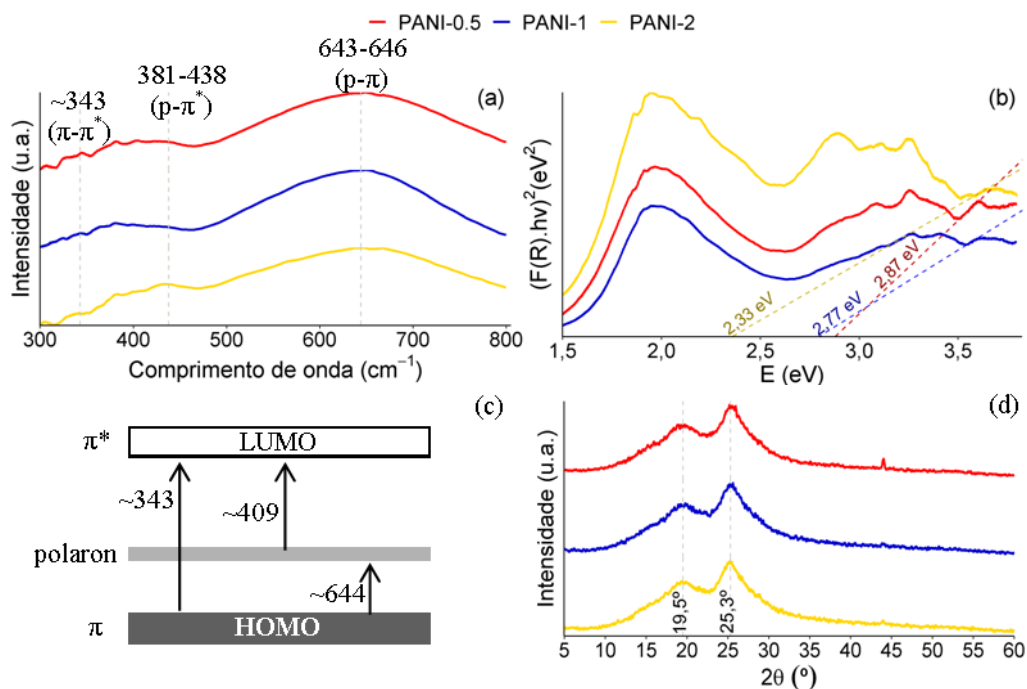


Figura 24. (a) Espectros de UV-vis de reflectância difusa; (b) gráfico de Tauc; (c) transições energéticas possíveis; (d) padrões de difração de raios X para as amostras de PANI preparadas com diferentes concentrações de H_2SO_4 .

As micrografias da Figura 25a-c, obtidas pelo MEV, dos filmes de PANI em diferentes concentrações de H_2SO_4 , revelaram mudanças na morfologia do filme à medida que a concentração do ácido aumentava, passando de granular para uma rede fibrosa porosa. Cada micrografia também inclui histogramas representando a distribuição de tamanho de partículas.

A amostra PANI-0.5 exibiu uma morfologia granular, com tamanho de partículas médio de 1200 nm; enquanto a micrografia da PANI-1 mostrou ambas as morfologias granular e fibrilar, com tamanhos de partículas médios de 763 nm e 244nm, respectivamente. Finalmente, a micrografia da PANI-2 revelou uma morfologia predominante de microfibras ramificadas, com diâmetro médio de 143 nm. Efeito semelhante da concentração do ácido dopante na microestrutura da PANI foi relatado por Qiu et al. [96], que utilizaram o ácido clorídrico na mistura reacional.

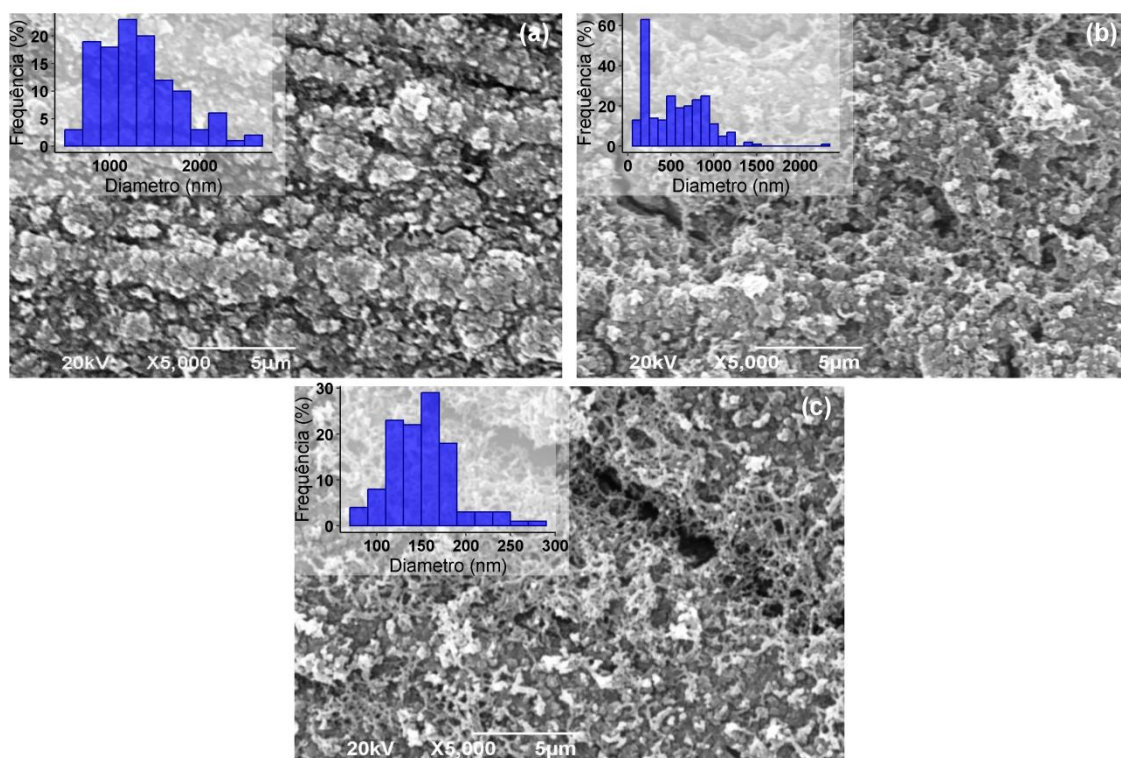


Figura 25. Micrografias obtidas pelo MEV dos filmes de PANI preparados com diferentes concentrações de H_2SO_4 (histogramas da distribuição do tamanho de partículas são mostrados dentro de cada micrografia): (a) PANI-0.5; (b) PANI-1; (c) PANI-2.

5.3. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS

Os resultados da voltametria cíclica (ver Figura 26a) para os eletrodos de PANI, na faixa de potencial de -0,2 a 0,8 V, revelaram a presença de picos redox, indicando comportamento pseudocapacitivo [64]. Os picos de oxidação identificados como **A** ocorrem entre 0,25 V e 0,35 V, e são relacionados à oxidação reversível da forma leucoesmeraldina, completamente reduzida, para o sal esmeraldina. Enquanto a oxidação deste último para forma pernigranilina, completamente oxidada e denotada como **B**, ocorreu em potenciais próximos a 0,80 V e por isso esse pico de oxidação não pode ser visto completamente [22,94,108]. Além disso, os picos de redução relacionados às conversões da pernigranilina/esmeraldina (**B'**) e da esmeraldina/leucoesmeraldina (**A'**) são visíveis em torno de 0,70 V e entre 0,02 a 0,21 V, respectivamente [9,17,41]. Outros picos intermediários entre 0,3 e 0,5 V, com intensidades relativamente baixas, estão associados à formação de outras estruturas (p.ex., ao par redox p-benzoquinona/hidroquinona) devido à degradação do sal esmeraldina [109].

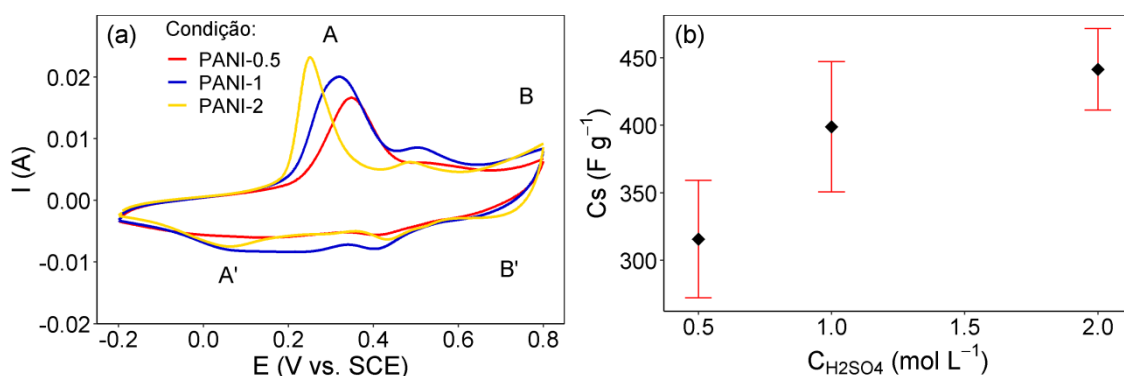


Figura 26. (a) Curvas de voltametria cíclica medidas com taxa de varredura de 5 mV s⁻¹ para o eletrodos de PANI. (b) Médias de capacitância específica dos eletrodos de PANI versus a concentração do H₂SO₄ (os valores foram calculados a partir da triplicata das medidas de voltametria usando a equação 4).

A capacitância específica (C_s) dos filmes de PANI, obtida a partir dos dados de VC, mostrou-se dependente da concentração de H₂SO₄ no meio de deposição (ver Figura 26b). Para testar a hipótese nula de que não há diferença entre as médias de capacitância específica nos três níveis de concentração do ácido, realizou-se uma análise de variância (ANOVA), conforme a Tabela 2. Em seguida, aplicou-se o teste de comparações múltiplas de Tukey para calcular a Diferença Mínima Significativa (DMS), parâmetro utilizado como critério para identificar pares de condições experimentais com respostas distintas. A diferença entre as capacitâncias específicas médias somente é considerada significativa se ela for maior do que a DMS. Os resultados dessa análise indicaram que apenas os filmes de PANI-0,5 e PANI-2 apresentaram uma capacitância específica significativamente diferente, sugerindo uma tendência de aumento da capacitância específica conforme a concentração do ácido sulfúrico no meio reacional aumenta.

Tabela 2. Resultados da análise de variância (ANOVA) para um fator e do teste de comparações múltiplas Tukey

ANOVA					
Fonte de variação	<i>GL</i> ^a	<i>SQ</i> ^b	<i>QM</i> ^c	<i>F</i> _{calc}	Valor-p
Tratamento	2	24515	12258	7.93	0,0255
Resíduo	6	10224	1704		
Total	8	34739	4342		
Teste Tukey					
Comparação	Diferença entre médias		<i>Q</i> ^d	<i>DMS</i> ^e	Significância
PANI-0.5 e PANI-1	398.9 – 315.7 = 83.2		4.34	103.4	Médias iguais
PANI-0.5 e PANI-2	441.4 – 315.7 = 125.7				Médias diferentes
PANI-1 e PANI-2	441.4 – 398.9 = 42.5				Médias iguais

^a Graus de liberdade.

^b Soma dos quadrados.

^c Quadrado médio.

^d Amplitude estudatizada em 5% de nível de significância para 3 tratamentos e GL dos

resíduos da ANOVA.

^e Diferença mínima significativa:

$$DMS = Q \times \left(\frac{MS_{\text{resíduos}}}{n_{\text{réplicas}}} \right)^{0,5}$$

Na Figura 27a-c são apresentadas as curvas de voltametria cíclica para os eletrodos de filme de polianilina, com taxas de varredura de potencial variando de 5 a 100 mV s^{-1} . Para todas as amostras, os picos de corrente anódica relacionada à transição leucoesmeraldina/esmeraldina apresentaram uma dependência linear em relação à taxa de varredura, conforme observado nas linhas de tendência linear mostradas na Figura 27a-c, com coeficientes de determinação (R^2) próximos à unidade. Além do mais, notou-se que a separação entre picos redox muda com a taxa de varredura, indicando que o processo redox é quase-reversível [65]. Por tanto, o processo de carga/descarga dos eletrodos de polianilina é cineticamente controlado pela difusão e segue a equação de Randles-Sevcik [56,65].

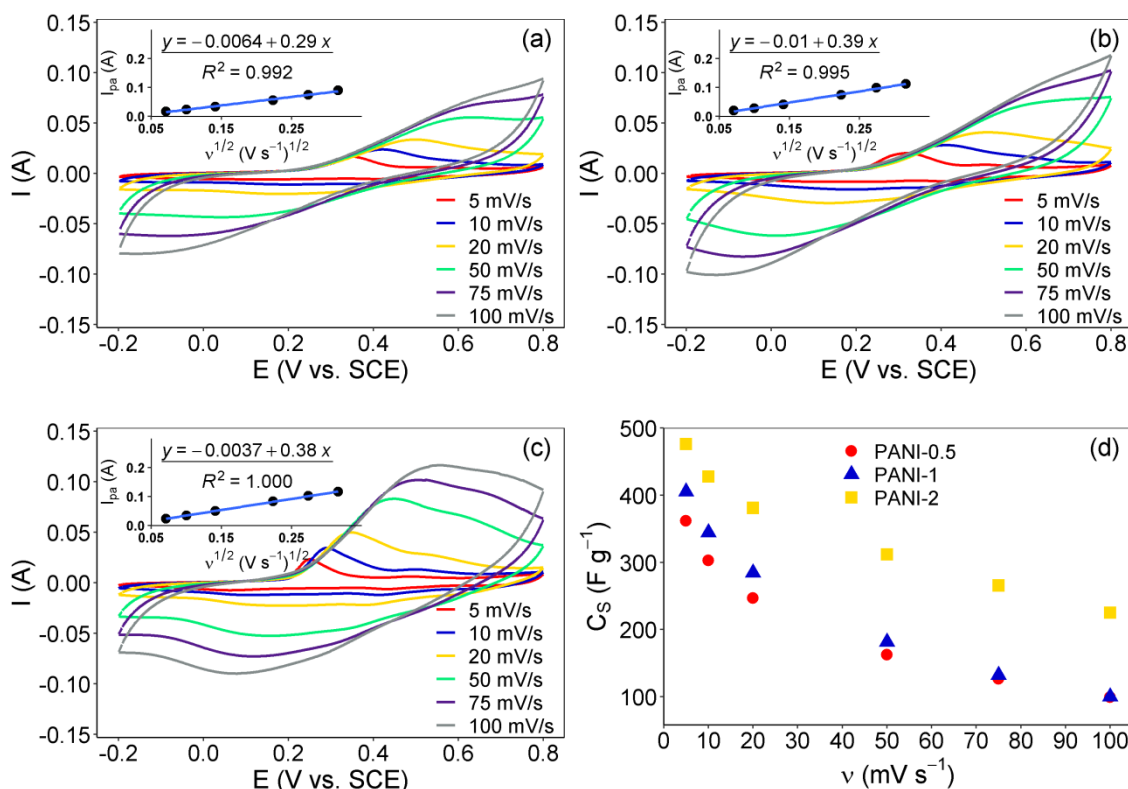


Figura 27. Voltamogramas cíclicos medidos usando diferentes taxas de varredura (dentro de cada voltamograma é mostrado o gráfico linear da relação I_p versus $v^{0,5}$): (a) PANI-0.5; (b) PANI-1; (c) PANI-2; (d) Gráfico da capacitância específica versus a taxa de varredura dos três eletrodos de PANI.

Os coeficientes de difusão de prótons no processo de dopagem/desdopagem da PANI foram estimados utilizando a equação (5) (de Randles-Sevcik) e a inclinação da curva I_p vs. $v^{0,5}$. Os valores de difusividade obtidos estão apresentados na

Tabela 3, variando entre $0,818 \times 10^{-9}$ a $2,33 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, e são similares aos valores relatados na literatura [110,111]. Além disso, observou-se uma tendência geral de aumento da difusividade de prótons à medida que a concentração de ácido sulfúrico

aumenta. Essa observação pode estar relacionada às diferenças na morfologia do filme de PANI, uma vez que maiores concentrações de H_2SO_4 favoreceram a morfologia fibrilar e mais porosa. Notou-se também que maiores coeficientes de difusão foram obtidos das correntes anódica do que das catódicas, indicando que o estado oxidado é cineticamente favorecido.

Tabela 3. Valores dos coeficientes de difusão para os eletrodos de PANI preparados em diferentes concentrações de H_2SO_4 .

Condição	$D \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	
	Anódica	Catódica
PANI-0.5	1.24E-09	8.18E-10
PANI-1	2.03E-09	1.43E-09
PANI-2	2.33E-09	1.09E-09

O comportamento da capacitância específica dos filmes de PANI em função da taxa de varredura é ilustrado na Figura 27d, enquanto os valores de capacitância específica são apresentados na Tabela 4. A redução da capacitância com o aumento da taxa indica que os íons do eletrólito têm menos tempo para se difundirem e interagirem com a superfície do eletrodo, resultando em uma escassez de íons no filme de PANI durante o processo redox. Isso leva a um aumento da resistividade iônica e à redução da capacitância do eletrodo [112], sugerindo em altas taxas de varredura, parte da superfície do eletrodo permanece inacessível, enquanto a menor taxa (5 mV s^{-1}) é mais adequada para garantir o pleno desempenho da área ativa do eletrodo.

Tabela 4. Valores de capacitância específica para três eletrodos de PANI obtidos no ensaio de Voltametria Cíclica em diferentes taxas de varredura de potencial.

$v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$	Cs (F/g)						RC (%)
	5	10	20	50	75	100	
PANI-0,5	361,5	302,8	246,5	162,2	126,3	98,8	27,3
PANI-1	405,2	344,3	284,6	181,4	132,1	99,9	24,7
PANI-2	476,2	427,8	381,0	311,8	265,5	225,2	47,3

Na Figura 28a-c, são apresentadas as curvas de carga e descarga galvanostáticas (CDG) em diferentes densidades de corrente. Essas curvas revelaram um comportamento não linear em ambas às etapas de carga e descarga, evidenciando contribuições pseudocapacitivas das reações faradaicas nos eletrodos. Além disso, foi observada uma relação inversamente proporcional entre o tempo necessário para descarga e a densidade de corrente aplicada, o que também se refletiu na relação entre a

capacitância específica e a densidade de corrente, como mostrado na Figura 28d.

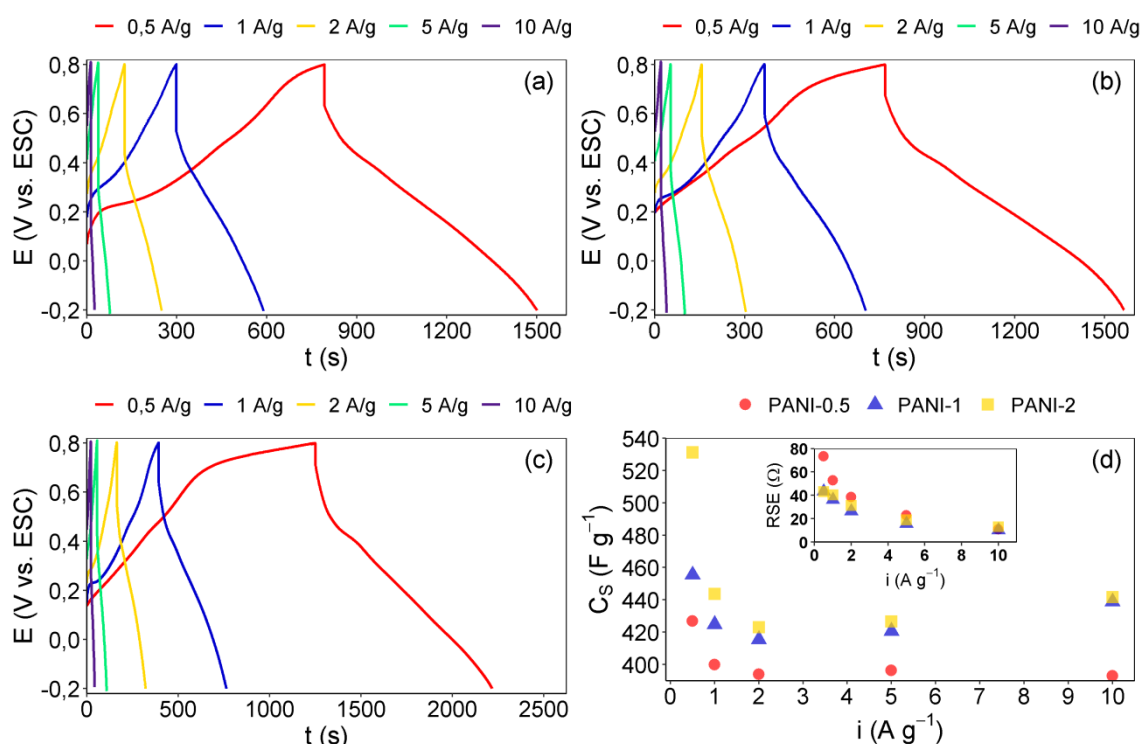


Figura 28. Curvas de carga e descarga galvanostática para os eletrodos (a) PANI-0,5; (b) PANI-1; (c) PANI-2; (d) Gráfico da capacitância específica versus a densidade de corrente dos três eletrodos de PANI.

Na Tabela 5, nota-se que os valores de capacitância específica obtidos pelo teste de CGD reduziram de 436,9, 455,5 e 531,0 F g^{-1} em 0,5 A g^{-1} para 392, 438,0 e 441,6 F g^{-1} em 10 A g^{-1} , respectivamente, para os eletrodos de PANI-0,5, PANI-1, PANI-2. Isso aconteceu devido à alta densidade de corrente desfavorecer a difusão de íons na interface eletrodo/eletrólito, limitando a difusão somente na vizinhança da superfície externa do material ativo. Como resultado, o número de sítios ativos eletroquimicamente é reduzido e, conseqüentemente, a capacitância específica também é afetada [10]. No entanto, os eletrodos PANI-0,5, PANI-1 e PANI-2 mostraram um ligeiro aumento na capacitância específica em densidades de corrente superiores a 5 A g^{-1} e, ao final, exibiram uma retenção de capacitância de 92, 96 e 83%, respectivamente.

Tabela 5. Valores de capacitância específica obtida para os três eletrodos de PANI pela o teste de Carga e Descarga Galvanostática (CDG) em diferentes densidades de corrente.

i (A g^{-1})	Cs (F/g)					RC (%)
	0,5	1	2	5	10	
PANI-0,5	426,9	399,8	394,0	396,3	392,9	92,0
PANI-1	455,5	424,9	415,5	420,7	438,8	96,3
PANI-2	531,1	443,7	423,1	426,6	441,6	83,1

Dentro da Figura 28d, é demonstrada a relação inversamente proporcional entre a resistência em série equivalente (RSE) e a densidade de corrente. Na menor densidade de corrente ($0,5 \text{ A g}^{-1}$), na qual a capacitância específica é maior, foram obtidos os seguintes valores de RSE: 73,4; 43,3 e 43,2 Ω referentes, respectivamente, às amostras PANI-0,5, PANI-1, PANI-2. Assim, nota-se uma tendência inversa entre a capacitância específica e a resistência em série equivalente, indicando que maiores perdas capacitivas estão associadas ao aumento dos valores da RSE [113].

Os gráficos de Nyquist e de Bode, resultantes dos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), estão apresentados na Figura 29. Através da análise desses gráficos, foi possível estimar os parâmetros listados na Tabela 6. Os valores da constante de tempo do processo (τ_{rxn}) e da frequência *knee* (f_{knee}), obtidos do gráfico de Nyquist (Figura 29a), sugerem que a transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito e transporte de massa no filme de PANI-2 são mais facilitados em comparação aos demais eletrodos. O gráfico de Bode para o ângulo de fase (Figura 29b) demonstrou que, na região de baixa frequência, o filme de PANI-2 se destacou pelo seu caráter capacitivo, com ângulo de fase (θ) próximo a 90° , enquanto que nos demais eletrodos houve o predomínio do comportamento resistivo.

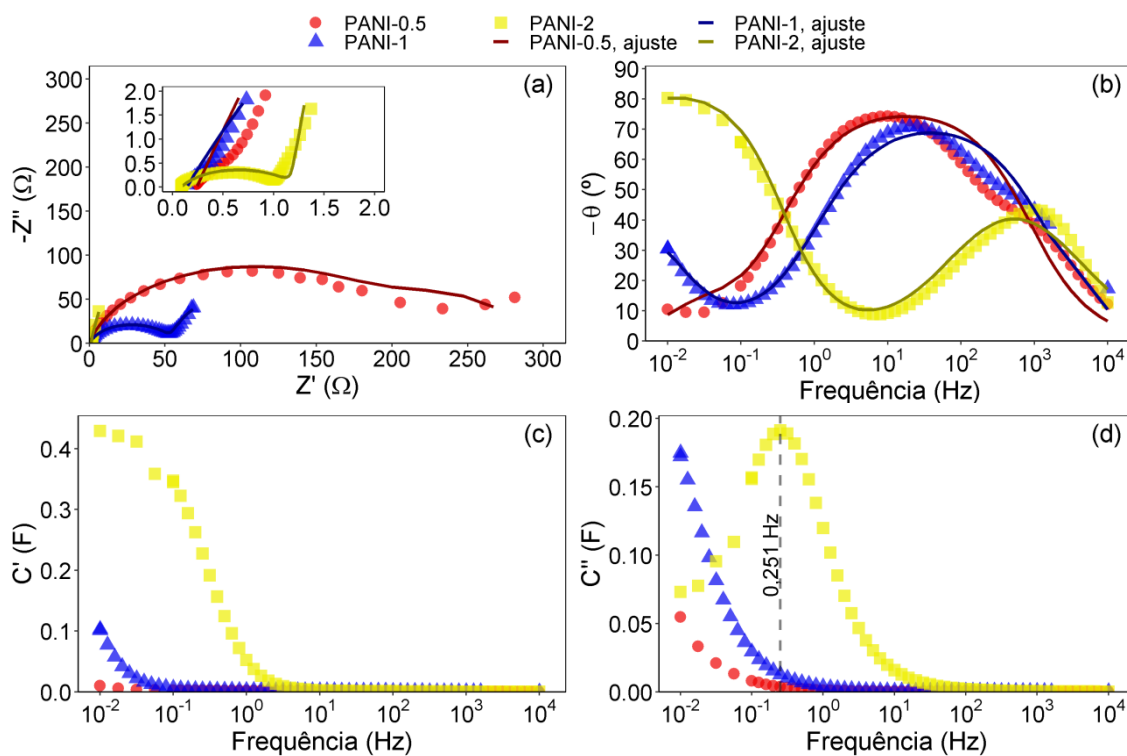


Figura 29. Gráficos de (a) Nyquist e de (b-d) Bode para os eletrodos de PANI preparados em diferentes concentrações de H_2SO_4 .

No gráfico de Bode para capacitância real (C') (Figura 29c), observa-se que na menor frequência (0,01 Hz) há um aumento da capacitância real ($C'_{f_{min}}$) para os eletrodos de PANI nas três diferentes concentrações de ácido sulfúrico, ver Tabela 6, seguindo a ordem: PANI-2 > PANI-1 > PANI-0,5. O eletrodo de PANI-2 foi o mais capacitivo, possivelmente, por oferecer menor resistência ao transporte de íons do eletrólito até filme de material ativo, o que pode estar relacionado à sua morfologia de aspecto mais poroso, como observado nas micrografias de MEV na Figura 25 [73].

Tabela 6. Parâmetros físicos dos eletrodos de PANI estimados graficamente pelas curvas de EIE.

Eletrodo	τ_{rxn} (ms)	f_{knee} (Hz)	θ (°)	$C'_{f_{min}}$ (mF)	f_0 (Hz)	τ_0 (s)
PANI-0,5	503,29	0,032	10,4	10,08	<0,01	>15,92
PANI-1	126,42	0,063	30,5	103,10	<0,01	>15,92
PANI-2	1,59	7,943	80,3	429,30	0,25	0,63

No gráfico de Bode para a capacitância imaginária (ver Figura 29d), apenas o filme PANI-2 exibiu um pico de máximo ($f_0 = 0,25$ Hz), que é utilizado para determinar o valor da constante de tempo de relaxação ($\tau_0 = 0,63$ s), como indicado na Tabela 6. Menores constantes de tempo de relaxação indicam o rápido transporte e difusão de íons no material ativo, refletindo em uma capacidade de carga e descarga de energia mais rápida, ou seja, uma maior densidade de potência [80]. Os filmes PANI-0,5 e PANI-1, por sua vez, mostraram uma tendência de surgimento do pico de máximo em frequências menores do que 0,01 Hz, o que resultaria em valores de τ_0 maiores do que 15,92 s.

Geralmente, a constante de tempo de relaxação pode variar de aproximadamente 10 s para supercapacitores de carvão ativado a cerca de 1 ms para capacitores eletrolíticos [72]. Outros estudos de propriedades eletroquímicas de eletrodos de polianilina [51] e de um compósito de polianilina e carvão ativado [48], relataram valores de τ_0 de 0,796 s ($f_0 = 0,20$ Hz) e 0,457 s ($f_0 = 0,35$ Hz), respectivamente. Ao se comparar esses resultados com os obtidos neste trabalho, fica evidente que o eletrodo PANI-2 se destaca pelas suas características capacitivas diante os demais eletrodos.

O ajuste do modelo de circuito equivalente (ver Figura 20b) aos dados experimentais de impedância dos três eletrodos de PANI resultou nos parâmetros do modelo apresentados na Tabela 7 e nas curvas de impedância ajustadas exibidas nos gráficos de Nyquist e de Bode para o ângulo fase (Figura 29a e b). A maior discrepância entre os dados de impedância experimentais e os simulados ocorre para o eletrodo de

PANI-0,5, no qual há o predomínio do comportamento resistivo em quase todo intervalo de frequência, resultando no maior valor do parâmetro de qualidade de ajuste ($S_v = 0,0786$), como observado na Tabela 7.

Ambas as resistências do eletrólito (R_s) e de transferência de carga (R_{tc}) reduziram conforme se aumentou a concentração do ácido sulfúrico utilizada na síntese dos filmes de PANI. A redução da R_s indica maior concentração de íons na fase eletrólito disponível para difundir-se no material ativo [48], enquanto a redução da R_{tc} corresponde a uma menor resistência interna e, portanto, um aumento da condutividade na interface eletrodo/eletrólito [72]. Nota-se também que os valores de R_{tc} e τ_{rxn} (Tabela 6) estão de acordo com relação diretamente proporcional estabelecida pela equação (13). Já a resistência para dessorção de íons do filme de PANI (R_{de}) exibiu a seguinte tendência: PANI-2 > PANI-1 > PANI-0,5; sugerindo que o eletrodo PANI-2 apresenta um processo reversível com menores perdas por corrente de fuga faradaica [88].

Tabela 7. Parâmetros do modelo de circuito equivalente para os três diferentes eletrodos de PANI.

Eletrodo	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q_1 ($\Omega^{-1} \text{ s}^{n_1} \text{ cm}^{-2}$)	n_1	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	Q_2 ($\Omega^{-1} \text{ s}^{n_2} \text{ cm}^{-2}$)	n_2	R_{de} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	S_v
PANI-0,5	0,024	$2,41 \times 10^{-4}$	0,87	21,28	$7,75 \times 10^{-3}$	0,92	7,68	0,0786
PANI-1	0,014	$3,86 \times 10^{-4}$	0,83	5,53	$2,87 \times 10^{-2}$	0,91	16,41	0,0154
PANI-2	0,009	$9,50 \times 10^{-4}$	0,72	0,11	$3,68 \times 10^{-2}$	0,95	72,05	0,0161

No modelo de circuito equivalente utilizado, o valor do expoente n_1 correspondente ao elemento de fase constante para a capacitância de dupla camada elétrica (EFC_1) sofreu uma redução na seguinte ordem: PANI-0,5 > PANI-1 > PANI-2. Esse comportamento indica um aumento na heterogeneidade da superfície do material ativo [51], em acordo com a transição observada na análise de MEV, em que a morfologia granular da PANI passou para uma estrutura porosa conforme a condição de concentração do ácido aumentou [48]. Como esperado para um material pseudocapacitivo como a polianilina [53], todos os eletrodos exibiram valores da contribuição pseudocapacitiva (Q_2) superiores aos da contribuição capacitiva por dupla camada elétrica (Q_1). Além disso, ambas as contribuições capacitivas aumentaram à medida que a concentração de ácido sulfúrico usada na síntese dos eletrodos aumentou. Qiu et al. [4] sugere que o melhoramento do desempenho eletroquímico causado pela concentração do ácido dopante pode ser devido ao aumento do comprimento de conjugação e o enriquecimento do nível de dopagem da PANI, o aumento desse último

foi constatado pelas medidas de *band gap* (E_g) através da análise do gráfico de Tauc (Figura 24b)

A estabilidade cíclica durante o processo de carga e descarga foi avaliada por meio do teste CDG em um grande número de ciclos. Constatou-se, conforme mostrado na Figura 30, uma redução geral na retenção da capacitância específica à medida o número de ciclos aumentou. Essa diminuição está diretamente relacionada à degradação das cadeias poliméricas devido ao estresse mecânico causado pelo repetido intumescimento e encolhimento da matriz polimérica no processo redox reversível de carga e descarga [10].

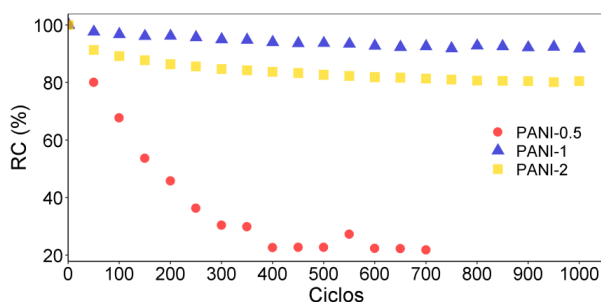


Figura 30. Variação da retenção de capacitância ao longo de 1000 ciclos contínuos de carga e descarga em densidade de corrente de 5 A g^{-1} para os três eletrodos de PANI.

O eletrodo mais afetado foi o PANI-0,5 que não conseguiu manter o um desempenho aceitável após o 750^a ciclo, levando à interrupção da avaliação. Os outros dois eletrodos também apresentaram redução da retenção de capacitância, porém ainda mantiveram desempenho satisfatório. O eletrodo PANI-1 alcançou uma retenção de capacitância de 91,8%, enquanto o PANI-2 obteve 80,5%. O eletrodo PANI-1 mostrou ser o mais estável ciclicamente, possivelmente devido à maior reversibilidade do processo redox, conforme indicado pela análise de coeficiente de difusão de carga obtido nas medidas de VC (ver

Tabela 3) e por sua maior retenção de capacitância no teste CDG (ver Tabela 5).

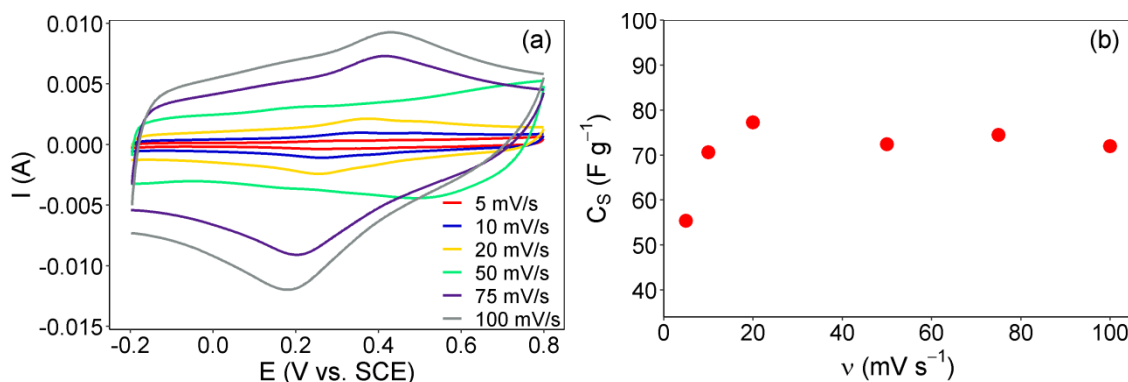
Os resultados de estabilidade cíclica estão em concordância com estudos anteriores, como o trabalho de Arulmani et al. [10] que investigou filmes de PANI dopados com Ni^{2+} depositados com e sem irradiação ultrassônica. Nesse estudo, observou-se um aumento da retenção de capacitância de 73,2% para 82,6% após 1000 ciclos de carga e descarga a 5 A g^{-1} , quando há aplicação da irradiação ultrassônica. Comportamento atribuído à formação de nanofibras ramificadas e interconectadas de PANI, as quais proporcionaram um caminho adequado para o movimento de íons do eletrólito durante o processo de carga e descarga. Sendo assim, a morfologia de aspecto

mais poroso dos eletrodos PANI-1 e PANI2, pode ter contribuído para uma melhor estabilidade cíclica quando comparados com o eletrodo PANI-0,5.

Considerando os resultados obtidos até o momento, pode-se concluir que, apesar do eletrodo de PANI-2 não ter apresentado a melhor estabilidade cíclica, ele demonstrou, de modo geral, o melhor desempenho supercapacitivo em comparação com os demais eletrodos. Essa superioridade é atribuída, principalmente, à sua menor resistência à transferência de elétrons (R_{tc}), maior frequência knee (f_{knee}), maior capacitância específica (C_s), maior resistência a dessorção de íons (R_{de}) e menor constante de tempo de relaxação (τ_0). Portanto, optou-se por utilizar o eletrodo de PANI-2 para uma investigação mais aprofundada de sua aplicabilidade no armazenamento de energia através da montagem de um dispositivo supercapacitor simétrico.

5.4.DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DO SUPERCAPACITOR

A investigação do desempenho eletroquímico e da estabilidade cíclica do dispositivo supercapacitor simétrico composto por dois eletrodos de PANI-2 ocorreu utilizando H_2SO_4 com concentração de 1 mol L^{-1} como eletrólito. A Figura 31a mostra os voltamogramas cíclicos do dispositivo em taxa de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} na janela de potencial entre -0,2 e 0,8 V, enquanto a dependência da capacitância específica com a taxa de varredura é apresentada Figura 31b. Nesses voltamogramas, os picos redox são menos pronunciado e as curvas exibem um formato mais retangular, indicando um comportamento mais próximo do capacitor ideal. A capacitância específica do dispositivo exibiu um aumento até o valor máximo de $77,3 \text{ F g}^{-1}$ em 20 mV s^{-1} e depois decaiu suavemente até $72,0 \text{ F g}^{-1}$ em 100 mV s^{-1} .



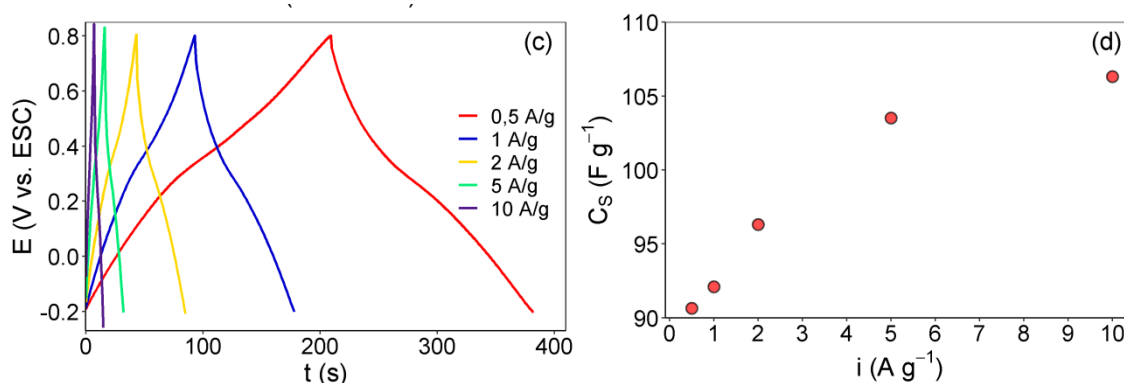


Figura 31. (a) Curvas de voltametria cíclica e (b) capacitância específica para diferentes taxa de varredura de potencial; (c) curvas de carga e descarga galvanostática e (d) capacitância específica para diferentes densidades de corrente para o dispositivo supercapacitor simétrico.

Os coeficientes de difusão de prótons durante o carregamento (oxidação) e a descarga (redução) no dispositivo supercapacitor foram calculados com base nas curvas de VC e na equação de Randles-Sevcik (equação 5). Os valores de difusividade encontrados para a etapa de oxidação e redução foram de $0,942 \times 10^{-11}$ a $1,47 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, cerca de duas ordens de grandeza menores do que os valores de difusividade do eletrodo PANI-2. Essa redução pode está associada à utilização do separador de papel de filtro, que oferece uma resistência adicional à difusão de íons do eletrólito até o material eletrodo.

A análise de CDG foi realizada na faixa de -0,2 a 0,8 V, com densidade de corrente variando de 0,5 a 10 A g^{-1} (Figura 31c). As curvas de CDG exibiram um formato triangular mais próximo ao comportamento de um capacitor ideal. O dispositivo mostrou um crescimento atípico da capacitância específica com o aumento da densidade de corrente (ver Tabela 8), relação que também foi observada em outros trabalhos na literatura [48,51]. Esse comportamento tem sido explicado com base na banda de condução formada a partir de um elevado número de orbitais moleculares desocupados de menor energia (LUMOs). Essa banda possibilita um amplo estado de energia para acomodar elétrons em excesso, fornecidos durante o processo de carregamento no teste de CDG, à medida que se aumenta a densidade de corrente [48].

Tabela 8. Valores de capacitância específica, densidade de energia e de potência obtidos para o supercapacitor simétrico a partir do teste CDG em diferentes densidade de corrente.

i (A/g)	0.5	1	2	5	10
Cs (F/g)	90,7	92,1	96,3	103,5	106,3
Es (Wh/kg)	11,5	10,6	9,5	7,5	5,3
Ps (W/kg)	241,1	453,9	834,0	1788,9	2724,1

Os gráficos de Nyquist e de Bode resultantes da análise de EIE para dispositivo supercapacitor são apresentados na Figura 32. De modo geral, esses gráficos demonstraram um comportamento similar ao do eletrodo de PANI-2 (ver Figura 29), porém com propriedades capacitivas mais aprimoradas, conforme indicado pelos parâmetros físicos derivados da análise dos gráficos: $\tau_{rxn} = 0,25$ ms; $f_{knee} = 39,8$ Hz; $\theta = 86,4^\circ$; $f_0 = 0,79$ Hz e $\tau_0 = 0,20$ s. A exceção foi a capacitância em baixa frequência, $C'_{f_{min}} = 57,3$ mF, que reduziu em relação ao eletrodo PANI-2. Isso ocorre porque o dispositivo supercapacitor é formado por dois eletrodos que agem como capacitores em série, resultando em uma capacitância total menor do que as capacitâncias individuais dos eletrodos [114].

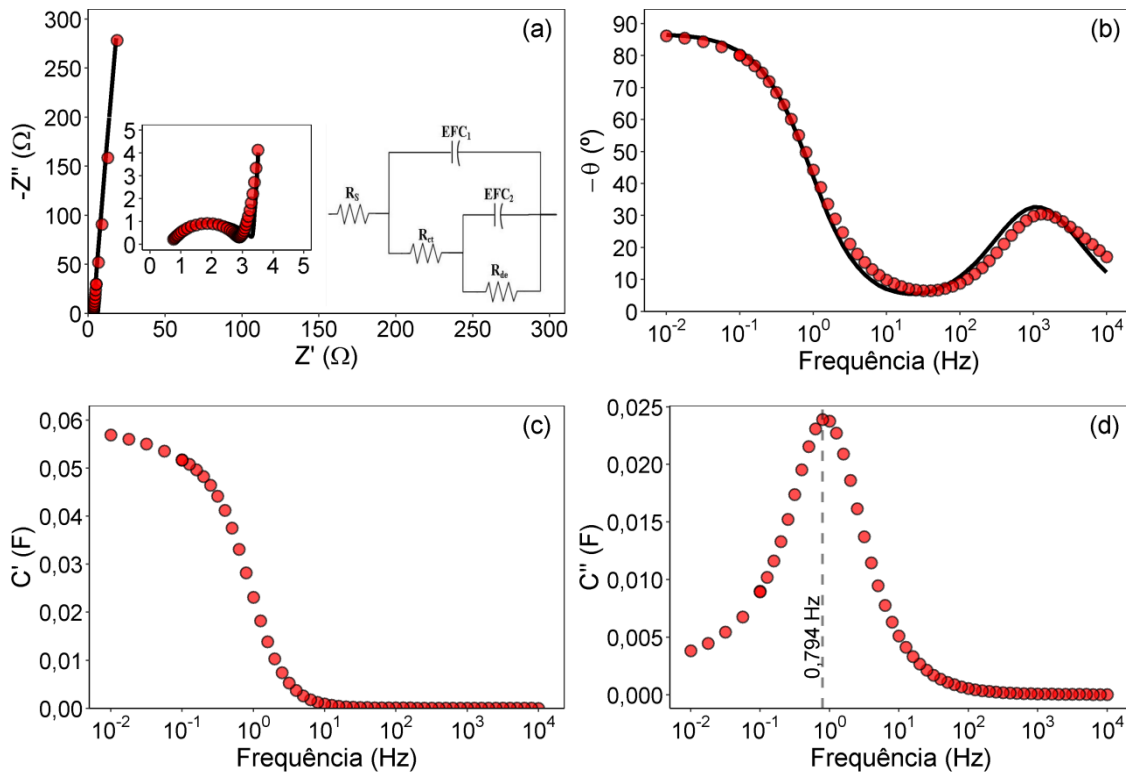


Figura 32. Gráficos de (a) Nyquist e de (b-d) bode para dispositivo supercapacitor simétrico.

Dentro da Figura 32a, é apresentado o modelo de circuito equivalente utilizado no ajuste aos dados experimentais de impedância para o dispositivo supercapacitor. O procedimento de ajuste do modelo resultou na determinação dos elementos do circuito, cujos valores são mostrados na Tabela 9. A simulação resultante do modelo é representada pela linha preta sólida na Figura 32a-b. O bom ajuste do modelo aos dados experimentais é constatado tanto visualmente quanto através do baixo valor do

parâmetro de qualidade de ajuste, S_v (ver Tabela 9).

Tabela 9. Parâmetros do modelo de circuito equivalente ajustado aos dados de impedância do supercapacitor simétrico.

R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q_1 ($\Omega^{-1} \text{ s}^{n_1} \text{ cm}^{-2}$)	n_1	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	Q_2 ($\Omega^{-1} \text{ s}^{n_2} \text{ cm}^{-2}$)	n_2	R_{de} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	S_v
0,167	$9,19 \times 10^{-5}$	0,85	0,57	$1,14 \times 10^{-2}$	0,97	9900,16	0,0135

Em relação ao eletrodo de PANI-2, o supercapacitor simétrico exibiu maiores valores da resistência da solução (R_s) e da resistência à transferência de carga (R_{tc}). Esses valores mais elevados podem estar relacionados à presença do separador e ao comportamento dos eletrodos como capacitores em série, resultando em um aumento característico da resistência interna. Além do mais, observou-se uma elevada resistência à dessorção (R_{de}) no supercapacitor, o que é desejável para evitar a fuga de corrente devido às reações redox indesejáveis, possivelmente causadas por impurezas ou pela presença de O_2 [115]. Os expoentes n_1 e n_2 correspondentes aos elementos de fase constante EFC_1 e EFC_2 , respectivamente, apresentaram valores próximos à unidade, sugerindo um predomínio do comportamento capacitivo, o que está em acordo com o comportamento das curvas de VC e CDG. Além do mais, notou-se o predomínio do mecanismo de armazenamento pseudocapacitivo ($Q_2 > Q_1$).

Na Figura 33a, mostra-se a variação de retenção de capacitância resultante do teste de estabilidade cíclica após grande número de ciclos contínuos de carga e descarga em densidade de corrente de 5 A g^{-1} . Ao final, o supercapacitor simétrico obteve o valor de retenção de capacitância de 106%, que sugerem a possibilidade de ampliação da capacidade de armazenamento de carga quando o supercapacitor é exposto a ciclos contínuos de carga e descarga em uma densidade de corrente constante. Esse aumento da capacitância está de acordo com o comportamento observado nos testes de CDG (ver Figura 31c), o qual foi atribuído à capacidade de acomodação de elétrons em excesso pela banda de condução da polianilina [48,51].

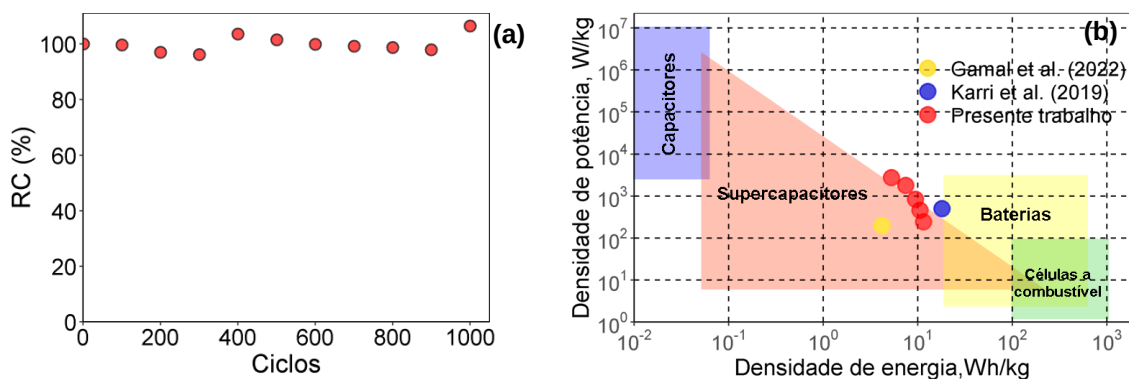


Figura 33. (a) Variação da retenção de capacitância do supercapacitor simétrico ao longo de 1000 ciclos contínuos de carga e descarga em densidade de corrente de 5 A g^{-1} . (b) Gráfico de Ragone com os pontos experimentais referentes ao desempenho do dispositivo supercapacitor em estudo e de outros trabalhos da literatura.

Por fim, os resultados do ensaio de CDG foram utilizados para determinar os parâmetros de desempenho do supercapacitor simétrico de PANI. Esses parâmetros foram então comparados aos de outros supercapacitores baseados em PANI da literatura, conforme ilustrado no gráfico de Ragone da Figura 33b. No estudo realizado por Gamal et al. [52], foram obtidas densidades de energia (E_s) e de potência (P_s) para eletrodos de um compósito PANI/PbS em eletrólito de HCl, que atingiram valores de $4,168 \text{ Wh kg}^{-1}$ e $196,03 \text{ W kg}^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, um supercapacitor simétrico desenvolvido por Karri et al [53], utilizando eletrodos de um compósito de PANI e cinzas de carvão betuminoso, exibiu valores de E_s de 18.1 Wh kg^{-1} e P_s de 499 W kg^{-1} em densidade de corrente de $0,75 \text{ A g}^{-1}$.

Em comparação com os parâmetros de desempenho dos supercapacitores mencionados anteriormente, percebe-se que o dispositivo desenvolvido neste trabalho se encontrar em uma posição intermediária. Ele destaque-se pelos valores de E_s de $11,5 \text{ Wh/kg}$ e P_s de 2724.1 W/kg , obtidos em densidades de corrente de $0,5$ e 10 A g^{-1} , respectivamente (ver Tabela 8). Portanto, o dispositivo supercapacitor simétrico de PANI desenvolvido aqui demonstra ser um candidato promissor para aplicação em supercapacitores, em razão dos seus valores competitivos de parâmetros de desempenho e estabilidade cíclica.

Capítulo VI

Conclusão

Os eletrodos de filme de PANI foram preparados com sucesso pelo método de deposição química assistido por ultrassom utilizando diferentes concentrações de H_2SO_4 como ácido dopante na mistura reacional, mostrando que esse parâmetro foi útil no controle das propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas.

O aumento na concentração de H_2SO_4 melhorou a taxa de deposição dos filmes de PANI na forma de sal esmeraldina como evidenciado pelas espectroscopias de FTIR e UV-vis, além de reduzir os valores de *band gap* devido à formação de portadores de carga na cadeia polimérica. Uma mudança estrutural significativa provocada pelo aumento da concentração do ácido foi a transição da morfologia granular para fibrilar porosa, que influenciou no desempenho eletroquímico dos filmes.

As medidas de VC revelaram o caráter pseudocapacitivo dos eletrodos de PANI, caracterizado pelas reações redox com cinética controlada por difusão. Entre os eletrodos de PANI, o PANI-2 apresentou uma maior difusividade de carga durante a oxidação ($2,33 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), enquanto o PANI-1 demonstrou melhor reversibilidade, considerando os coeficientes de difusividade.

Em termos de capacitância específica, o eletrodo PANI-2 obteve o valor mais elevado, atingindo $531,1 \text{ F g}^{-1}$ em $0,5 \text{ A g}^{-1}$, juntamente com uma menor resistência à transferência de carga ($R_{ct}=1,03 \text{ } \Omega$), menor constante de tempo de reação eletroquímica e de relaxação ($\tau_{rxn}=1,59 \text{ ms}$ e $\tau_0=0,63 \text{ s}$), maior frequência *knee* ($f_{knee}=7,943 \text{ Hz}$), comportamento capacitivo superior em baixas frequências ($\theta = 80,3^\circ$), além de uma maior capacitância real em baixas frequências ($C'=429,30 \text{ mF}$).

Embora o eletrodo PANI-1 tenha apresentado melhor estabilidade cíclica, o eletrodo de PANI-2 revelou o melhor desempenho geral em termo de propriedades capacitivas. Sendo assim, construiu-se um supercapacitor simétrico empregando eletrodos de PANI-2, sendo então possível determinar os seus parâmetros de desempenho. A densidade de energia e a densidade de potência foram obtidas em uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$, resultando em valores de $11,5 \text{ Wh/kg}$ e 241 W/kg , respectivamente. Por fim, o dispositivo demonstrou excelente estabilidade cíclica, mantendo uma retenção de capacitância de 106% após 1000 ciclos contínuos de carga e descarga a 5 A g^{-1} .

Capítulo VII

Sugestão de Trabalhos

Futuros

Diante dos resultados apresentados no presente trabalho percebe-se a necessidade de aprofundamento nos seguintes temas:

- Realizar estudos comparativos com eletrodos de PANI preparados sem a irradiação ultrassônica para avaliar o efeito das ondas ultrassônicas nas propriedades químicas e eletroquímicas da PANI.
- Testar novos materiais separadores que permitam uma menor resistência elétrica e menor resistência a difusão de íons eletrólito e, assim, permitir um aumento da capacitância dos eletrodos de PANI;
- Aplicar a metodologia de avaliação de desempenho de supercapacitores aplicada nesse estudo para preparo de eletrodos de carbono, p.ex., carvão ativado de alta área superficial, com o objetivo de montar um dispositivo de armazenamento de energia híbrido com maior janela de potencial de operação.
- Estudar o efeito dos processos de dopagem e desdopagem no comportamento redox dos filmes de PANI deste trabalho a partir aplicação de modelos matemáticos da literatura [46,116]

Capítulo VIII

Referências Bibliográficas

- [1]. He, X., Zhang, X.: A comprehensive review of supercapacitors: Properties, electrodes, electrolytes and thermal management systems based on phase change materials. *Journal of Energy Storage*. 56, 106023 (2022).
- [2]. Yavuz, A., Yilmaz Erdogan, P., Zengin, H.: The use of polyaniline films on flexible tape for supercapacitor applications. *International Journal of Energy Research*. 44, 11941–11955 (2020).
- [3]. Forouzandeh, P., Kumaravel, V., Pillai, S. C.: Electrode materials for supercapacitors: A review of recent advances. *Catalysts*. 10, 1–73 (2020).
- [4]. Qiu, B., Wang, J., Li, Z., Wang, X., Li, X.: Influence of acidity and oxidant concentration on the nanostructures and electrochemical performance of polyaniline during fast microwave-assisted chemical polymerization. *Polymers*. 12, (2020).
- [5]. Han, Y., Dai, L.: Conducting Polymers for Flexible Supercapacitors. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 220, 1–14 (2019).
- [6]. Dinari, M., Momeni, M. M., Goudarzirad, M.: Nanocomposite films of polyaniline/graphene quantum dots and its supercapacitor properties. *Surface Engineering*. 32, 535–540 (2016).
- [7]. Winter, B., Meys, R., Bardow, A.: Towards aromatics from biomass: Prospective Life Cycle Assessment of bio-based aniline. *Journal of Cleaner Production*. 290, (2021).
- [8]. Pandi, N., Sonawane, S. H., Kola, A. K., Zore, U. K., Borse, P. H., Ambade, S. B., Ashokkumar, M.: Halloysite nanotubes-based supercapacitor: preparation using sonochemical approach and its electrochemical performance. *Energy, Ecology and Environment*. 6, 13–25 (2021).
- [9]. Wang, R., Han, M., Zhao, Q., Ren, Z., Guo, X., Xu, C.: Hydrothermal synthesis of nanostructured graphene / polyaniline composites as high- capacitance electrode materials for supercapacitors. 1–9 (2017). doi:10.1038/srep44562
- [10]. Arulmani, S., Wu, J. J., Anandan, S.: Ultrasound promoted transition metal doped polyaniline nanofibers: Enhanced electrode material for electrochemical energy storage applications. *Ultrasonics Sonochemistry*. 51, 469–477 (2019).
- [11]. Firda, P. B. D., Malik, Y. T., Oh, J. K., Wujcik, E. K., Jeon, J. W.: Enhanced chemical and electrochemical stability of polyaniline-based layer-by-layer films. *Polymers*. 13, 1–13 (2021).

- [12]. Sardana, S., Gupta, A., Singh, K., Maan, A. S., Ohlan, A.: Conducting polymer hydrogel based electrode materials for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*. 45, 103510 (2022).
- [13]. Turan, E., Zeybekoğlu, E., Kul, M.: Effects of bath temperature and deposition time on Co₃O₄ thin films produced by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*. 692, (2019).
- [14]. Sengupta, S., Aggarwal, R., Raula, M.: A review on chemical bath deposition of metal chalcogenide thin films for heterojunction solar cells. *Journal of Materials Research*. 1–12 (2022). doi:10.1557/s43578-022-00539-9
- [15]. Thokale, S. P., Kore, R. M., Kambale, S. V., Thakur, A. V., Lokhande, B. J.: Aqueous Route Synthesis of PANi Electrodes by Chemical Bath Deposition and Their Cyclic Voltammetric Analyses at Different Scan Rates. *Macromolecular Symposia*. 387, 1–3 (2019).
- [16]. Maile, N. C., Shinde, S. K., Patil, K. S., Fulari, A. V., Shahzad, A., Lee, D. S., Fulari, V. J.: Capacitive property studies of inexpensive SILAR synthesized polyaniline thin films for supercapacitor application. *SN Applied Sciences*. 1, 1–10 (2019).
- [17]. Deshmukh, P. R., Shinde, N. M., Patil, S. V., Bulakhe, R. N., Lokhande, C. D.: Supercapacitive behavior of polyaniline thin films deposited on fluorine doped tin oxide (FTO) substrates by microwave-assisted chemical route. *Chemical Engineering Journal*. 223, 572–577 (2013).
- [18]. Deshmukh, P. R., Pusawale, S. N., Jamadade, V. S., Patil, U. M., Lokhande, C. D.: Microwave assisted chemical bath deposited polyaniline films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*. 509, 5064–5069 (2011).
- [19]. Sapurina, I., Stejskal, J.: The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polymer International*. 57, 1295–1325 (2008).
- [20]. Deshmukh, P. R., Bulakhe, R. N., Pusawale, S. N., Sartale, S. D., Lokhande, C. D.: Polyaniline–RuO₂ composite for high performance supercapacitors: chemical synthesis and properties. *RSC Advances*. 5, 28687–28695 (2015).
- [21]. Jing, X., Wang, Y., Wu, D., Qiang, J.: Sonochemical synthesis of polyaniline nanofibers. *Ultrasonics Sonochemistry*. 14, 75–80 (2007).

- [22]. Kaneda, C., Sueyasu, Y., Tanaka, E., Atobe, M.: Electrochemical synthesis of microporous polyaniline films using foam templates prepared by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*. 64, 104991 (2020).
- [23]. Pandi, N., Sonawane, S. H., Gumfekar, S. P., Kola, A. K., Borse, P. H., Ambade, S. B., Guptha, S., Ashokkumar, M.: Electrochemical performance of starch-polyaniline nanocomposites synthesized by sonochemical process intensification. *Journal of Renewable Materials*. 7, 1279–1293 (2019).
- [24]. Costa, J. M., Almeida Neto, A. F. de: Ultrasound-assisted electrodeposition and synthesis of alloys and composite materials: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*. 68, 105193 (2020).
- [25]. Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., Sedlářiková, M.: Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of Energy Storage*. 17, 224–227 (2018).
- [26]. Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Sun, F., Dorrell, D. G.: A review of supercapacitor modeling , estimation , and applications : A control / management perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 81, 1868–1878 (2018).
- [27]. Hawa, N., Azman, N., Mamat, S., Nazir, M., Hong, L.: Graphene - based ternary composites for supercapacitors. 2104–2116 (2018). doi:10.1002/er.4001
- [28]. Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., Wang, H., Dunn, B., Kaner, R. B.: Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chemical Reviews*. 118, 9233–9280 (2018).
- [29]. Akin, M., Zhou, X.: Recent advances in solid-state supercapacitors: From emerging materials to advanced applications. *International Journal of Energy Research*. 1–64 (2022). doi:10.1002/er.7918
- [30]. Lakra, R., Kumar, R., Sahoo, P. K., Thatoi, D., Soam, A.: A mini-review: Graphene based composites for supercapacitor application. *Inorganic Chemistry Communications*. 133, 108929 (2021).
- [31]. Bhat, M. Y., Hashmi, S. A., Khan, M., Choi, D., Qurashi, A.: Frontiers and recent developments on supercapacitor's materials, design, and applications: Transport and power system applications. *Journal of Energy Storage*. 58, 106104 (2023).
- [32]. Dhandapani, E., Thangarasu, S., Ramesh, S., Ramesh, K., Vasudevan, R., Duraisamy, N.: Recent development and prospective of carbonaceous material, conducting polymer and their composite electrode materials for supercapacitor —

- A review. *Journal of Energy Storage*. 52, 104937 (2022).
- [33]. Andres, B.: Paper-based Supercapacitors. (2014).
 - [34]. Ahmed, M. M. M., Imae, T.: in *Nanolayer Research*. 353–389 (Elsevier, 2017). doi:10.1016/B978-0-444-63739-0.00010-4
 - [35]. Zhou, Q., Yao, H.: Recent development of carbon electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Energy Reports*. 8, 656–661 (2022).
 - [36]. Béguin, F., Frąckowiak, E.: *Supercapacitors: materials, systems, and applications*. (Wiley-VCH, 2013).
 - [37]. Jiang, Y., Liu, J.: Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. *Energy and Environmental Materials*. 2, 30–37 (2019).
 - [38]. Fleischmann, S., Mitchell, J. B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D. E., Presser, V., Augustyn, V.: Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. *Chemical Reviews*. 120, 6738–6782 (2020).
 - [39]. Huang, H., Niederberger, M.: Towards fast-charging technologies in Li⁺/Na⁺ storage: From the perspectives of pseudocapacitive materials and non-aqueous hybrid capacitors. *Nanoscale*. 11, 19225–19240 (2019).
 - [40]. Namsheer, K., Rout, C. S.: Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*. 11, 5659–5697 (2021).
 - [41]. Huerta, F., Quijada, C., Montilla, F., Morallón, E.: Revisiting the Redox Transitions of Polyaniline. Semiquantitative Interpretation of Electrochemically Induced IR Bands. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 897, 115593 (2021).
 - [42]. Liu, P., Yan, J., Guang, Z., Huang, Y., Li, X., Huang, W.: Recent advancements of polyaniline-based nanocomposites for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 424, 108–130 (2019).
 - [43]. Meng, Q., Cai, K., Chen, Y., Chen, L.: Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*. 36, 268–285 (2017).
 - [44]. Wang, X., Wu, D., Song, X., Du, W., Zhao, X., Zhang, D.: Review on Carbon/Polyaniline Hybrids: Design and Synthesis for Supercapacitor. *Molecules*. 24, 2263 (2019).
 - [45]. Bashir, S., Hasan, K., Hina, M., Ali Soomro, R., Mujtaba, M. A., Ramesh, S., Ramesh, K., Duraisamy, N., Manikam, R.: Conducting polymer/graphene hydrogel electrodes based aqueous smart Supercapacitors: A review and future

- prospects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 898, 115626 (2021).
- [46]. Ziaeimoghaddam, F., Arefinia, R.: Investigation of the effect of doping/dedoping on the redox behavior of polyaniline film: Experimental and modeling approach. *Progress in Organic Coatings*. 170, 106952 (2022).
- [47]. Kuchena, S. F., Wang, Y.: Superior Polyaniline Cathode Material with Enhanced Capacity for Ammonium Ion Storage. *ACS Applied Energy Materials*. 3, 11690–11698 (2020).
- [48]. Mahato, N., Sreekanth, T. V. M., Yoo, K., Kim, J.: Semi-Polycrystalline Polyaniline-Activated Carbon Composite for Supercapacitor Application. *Molecules*. 28, (2023).
- [49]. Abu-Thabit, N. Y., Makhoulf, A. S. H.: *Smart Textile Supercapacitors Coated with Conducting Polymers for Energy Chapter 21 Smart Textile Supercapacitors Coated with Conducting Polymers for Energy Storage Applications*. (2015). doi:10.1007/978-3-319-26893-4
- [50]. Wang, H., Lin, J., Shen, Z. X.: Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 1, 225–255 (2016).
- [51]. Mahato, N., Mohapatra, D., Cho, M. H., Ahn, K. S.: *Semi-Polycrystalline–Polyaniline Empowered Electrochemical Capacitor*. *Energies*. 15, (2022).
- [52]. Gamal, A., Shaban, M., BinSabt, M., Moussa, M., Ahmed, A. M., Rabia, M., Hamdy, H.: Facile Fabrication of Polyaniline/Pbs Nanocomposite for High-Performance Supercapacitor Application. *Nanomaterials*. 12, 817 (2022).
- [53]. Karri, S. N., Ega, S. P., Srinivasan, P.: Hybrid material of polyaniline incorporated industrial waste of fly ash to enhance the electrode performance of polyaniline in supercapacitor application. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 23, 3231–3242 (2019).
- [54]. Kuznetsov, A. N., Ayupov, A. B., Yeletsky, P. M., Lebedeva, M. V.: Influence of monomer content on course of aniline polymerization in presence of high surface area carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 835, 73–80 (2019).
- [55]. Martins, J. C., José, J. C., Passos, R. R., Pocrifka, L. A.: Electrochemical behavior of polyaniline: A study by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in low-frequency. *Solid State Ionics*. 346, 115198 (2020).
- [56]. Venkatesh, S., Vishista, K.: Identification of the best chemical equivalent ratio to

- produce emeraldine salt exhibiting better pseudo capacitance. *Electrochimica Acta*. 263, 76–84 (2018).
- [57]. Soudagar, N. M., Pandit, V. K., Pujari, R. B., Chorghade, K. B., Lokhande, C. D., Joshi, S. S.: Chemically Synthesized Polyaniline Supercapacitor. *International journal of engineering research and technology*. 10, 587–594 (2017).
- [58]. Kulkarni, S. B., Joshi, S. S., Lokhande, C. D.: Facile and efficient route for preparation of nanostructured polyaniline thin films: Schematic model for simplest oxidative chemical polymerization. *Chemical Engineering Journal*. 166, 1179–1185 (2011).
- [59]. Landi, S., Segundo, I. R., Freitas, E., Vasilevskiy, M., Carneiro, J., Tavares, C. J.: Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*. 341, 1–7 (2022).
- [60]. Costa, J. C. S., Taveira, R. J. S., Lima, C. F. R. A. C., Mendes, A., Santos, L. M. N. B. F.: Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Optical Materials*. 58, 51–60 (2016).
- [61]. Makuła, P., Pacia, M., Macyk, W.: How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 9, 6814–6817 (2018).
- [62]. Reka Devi, M., Saranya, A., Pandiarajan, J., Dharmaraja, J., Prithvikumaran, N., Jeyakumaran, N.: Fabrication, spectral characterization, XRD and SEM studies on some organic acids doped polyaniline thin films on glass substrate. *Journal of King Saud University - Science*. 31, 1290–1296 (2019).
- [63]. Lenin, R., Singh, A., Bera, C.: Effect of dopants and morphology on the electrical properties of polyaniline for various applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32, 24710–24725 (2021).
- [64]. Misnon, I. I., Jose, R.: Synthesis and electrochemical evaluation of the PANI/ δ -MnO₂ electrode for high performing asymmetric supercapacitors. *New Journal of Chemistry*. 41, 6574–6584 (2017).
- [65]. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L.: A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*. 95, 197–206 (2018).

- [66]. Mei, B. A., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B., Pilon, L.: Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *Journal of Physical Chemistry C*. 122, 194–206 (2018).
- [67]. Vicentini, R., Da Silva, L. M., Cecilio, E. P., Alves, T. A., Nunes, W. G., Zanin, H.: How to measure and calculate equivalent series resistance of electric double-layer capacitors. *Molecules*. 24, (2019).
- [68]. Pattanayak, B., Simanjuntak, F. M., Panda, D., Yang, C. C., Kumar, A., Le, P. –. A., Wei, K. –. H., Tseng, T. –Yuen: Role of precursors mixing sequence on the properties of CoMn₂O₄ cathode materials and their application in pseudocapacitor. *Scientific Reports*. 9, 1–13 (2019).
- [69]. Rolda, S., Barreda, D., Granda, M., Mene, R., Santamari, R., Blanco, C.: An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology. 1084–1092 (2015). doi:10.1039/c4cp05124f
- [70]. Romanitan, C., Varasteanu, P., Mihalache, I., Culita, D., Somacescu, S., Pascu, R., Tanasa, E., Eremia, S. A. V., Boldeiu, A., Simion, M., Radoi, A., Kusko, M.: High-performance solid state supercapacitors assembling graphene interconnected networks in porous silicon electrode by electrochemical methods using 2,6-dihydroxynaphthalen. *Scientific Reports*. 8, 1–14 (2018).
- [71]. Santino, L. M., Lu, Y., Acharya, S., Bloom, L., Cotton, D., Wayne, A., D’Arcy, J. M.: Enhancing Cycling Stability of Aqueous Polyaniline Electrochemical Capacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 8, 29452–29460 (2016).
- [72]. Laschuk, N. O., Easton, E. B., Zenkina, O. V.: Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. *RSC Advances*. 11, 27925–27936 (2021).
- [73]. Arunkumar, M., Paul, A.: Importance of Electrode Preparation Methodologies in Supercapacitor Applications. *ACS Omega*. 2, 8039–8050 (2017).
- [74]. dos Santos Klem, M., Leonardo Nogueira, G., Alves, N.: High-performance symmetric supercapacitor based on molybdenum disulfide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) composite electrodes deposited by spray-coating. *International Journal of Energy Research*. 45, 9021–9038 (2021).
- [75]. Sammed, K. A., Pan, L., Asif, M., Usman, M., Cong, T., Amjad, F., Imran, M. A.: Reduced holey graphene oxide film and carbon nanotubes sandwich structure

- as a binder-free electrode material for supercapacitor. *Scientific Reports*. 10, 1–10 (2020).
- [76]. Aradilla, D., Delaunay, M., Sadki, S., Gérard, J. M., Bidan, G.: Vertically aligned graphene nanosheets on silicon using an ionic liquid electrolyte: Towards high performance on-chip micro-supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 3, 19254–19262 (2015).
- [77]. Barua, A., Paul, A.: Unravelling the role of temperature in a redox supercapacitor composed of multifarious nanoporous carbon@hydroquinone. *RSC Advances*. 10, 1799–1810 (2020).
- [78]. Ashwini, I. S., Pattar, J., Anjaneyulu, P., Babu, D. P., Sreekanth, R., Manohara, S. R., Nagaraja, M.: Synthesis and electrical properties of polyaniline–cerium oxide composites. *Synthetic Metals*. 270, 116588 (2020).
- [79]. Peyrow Hedayati, D., Singh, G., Kucher, M., Keene, T. D., Böhm, R.: Physicochemical Modeling of Electrochemical Impedance in Solid-State Supercapacitors. *Materials*. 16, (2023).
- [80]. Gul, H., Shah, A.-H. A., Krewer, U., Bilal, S.: Study on Direct Synthesis of Energy Efficient Multifunctional Polyaniline–Graphene Oxide Nanocomposite and Its Application in Aqueous Symmetric Supercapacitor Devices. *Nanomaterials*. 10, 118 (2020).
- [81]. Magar, H. S., Hassan, R. Y. A., Mulchandani, A.: Electrochemical impedance spectroscopy (Eis): Principles, construction, and biosensing applications. *Sensors*. 21, (2021).
- [82]. Conway, B. E.: *Electrochemical supercapacitor: scientific fundamentals and technological applications*. (Kluwer Academic, 1999).
- [83]. Deng, J., Wang, T., Guo, J., Liu, P.: Electrochemical capacity fading of polyaniline electrode in supercapacitor: An XPS analysis. *Progress in Natural Science: Materials International*. 27, 257–260 (2017).
- [84]. Ribeiro, J.: Electrochemical Impedance Spectroscopy: A tool on the electrochemical investigations. *Revista Virtual de Quimica*. 12, 1626–1641 (2020).
- [85]. Mainka, J., Gao, W., He, N., Dillet, J., Lottin, O.: A General Equivalent Electrical Circuit Model for the characterization of MXene/graphene oxide hybrid-fiber supercapacitors by electrochemical impedance spectroscopy –

- Impact of fiber length. *Electrochimica Acta*. 404, 139740 (2022).
- [86]. Nguyen, T. Q., Breitkopf, C.: Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data. *Journal of The Electrochemical Society*. 165, E826–E831 (2018).
- [87]. Hasyim, M. R., Rajagopalan, R.: Prediction of Discharge Performances of Pseudocapacitors Using Their Impedance Characteristics. *Journal of The Electrochemical Society*. 167, 013536 (2020).
- [88]. Kang, J., Wen, J., Jayaram, S. H., Yu, A., Wang, X.: Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes. *Electrochimica Acta*. 115, 587–598 (2014).
- [89]. Murbach, M., Gerwe, B., Dawson-Elli, N., Tsui, L.: impedance.py: A Python package for electrochemical impedance analysis. *Journal of Open Source Software*. 5, 2349 (2020).
- [90]. Barsoukov, E., Macdonald, J. R.: *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. (John Wiley & Sons, Inc., 2005).
- [91]. Lvovich, V. F.: *Impedance Spectroscopy Applications to electrochemical and dielectric phenomena*. (John Wiley & Sons, 2012).
- [92]. Raccichini, R., Furness, L., Dibden, J. W., Owen, J. R., García-Araez, N.: Impedance Characterization of the Transport Properties of Electrolytes Contained within Porous Electrodes and Separators Useful for Li-S Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 165, A2741–A2749 (2018).
- [93]. Dai, C., Wan, J., Yang, J., Qu, S., Jin, T., Ma, F., Shao, J.: H₃PO₄ solution hydrothermal carbonization combined with KOH activation to prepare argy wormwood-based porous carbon for high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*. 444, 105–117 (2018).
- [94]. Bortamuly, R., Konwar, G., Boruah, P. K., Das, M. R., Mahanta, D., Saikia, P.: CeO₂-PANI-HCl and CeO₂-PANI-PTSA composites: synthesis, characterization, and utilization as supercapacitor electrode materials. *Ionics*. 26, 5747–5756 (2020).
- [95]. Souza, M. F. F., Mota, L. O., Gimenez, I. D. F.: Deposition of polyaniline films by microwave-assisted chemical bath deposition: effect of acid and monomer concentration *American Journal of Engineering Research (AJER)*. *American Journal of Engineering Research*. 12, 63–72 (2023).

- [96]. Qiu, B., Li, Z., Wang, X., Li, X., Zhang, J.: Exploration on the microwave-assisted synthesis and formation mechanism of polyaniline nanostructures synthesized in different hydrochloric acid concentrations. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 55, 3357–3369 (2017).
- [97]. Peng, X. Y., Luan, F., Liu, X. X., Diamond, D., Lau, K. T.: pH-controlled morphological structure of polyaniline during electrochemical deposition. *Electrochimica Acta*. 54, 6172–6177 (2009).
- [98]. Golba, S., Popczyk, M., Miga, S., Jurek-Suliga, J., Zubko, M., Kubisztal, J., Balin, K.: Impact of acidity profile on nascent polyaniline in the modified rapid mixing process—material electrical conductivity and morphological study. *Materials*. 13, 1–15 (2020).
- [99]. Mazzeu, M. A. C., Faria, L. K., Baldan, M. R., Rezende, M. C., Gonçalves, E. S.: Influence of reaction time on the structure of polyaniline synthesized on a pre-pilot scale. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 35, 123–130 (2018).
- [100]. Kong, P., Liu, P., Ge, Z., Tan, H., Pei, L., Wang, J., Zhu, P., Gu, X., Zheng, Z., Li, Z.: Conjugated HCl-doped polyaniline for photocatalytic oxidative coupling of amines under visible light. *Catalysis Science and Technology*. 9, 753–761 (2019).
- [101]. Chu, J., Li, X., Li, Q., Ma, J., Wu, B., Wang, X., Zhang, R., Gong, M., Xiong, S.: Hydrothermal synthesis of PANI nanowires for high-performance supercapacitor. *High Performance Polymers*. (2019). doi:10.1177/0954008319856664
- [102]. Jurča, M., Vilčáková, J., Kazantseva, N. E., Prokeš, J., Trchová, M., Stejskal, J.: Conducting and magnetic hybrid polyaniline/nickel composites. *Synthetic Metals*. 291, 1–8 (2022).
- [103]. Trchová, M., Stejskal, J.: Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 83, 1803–1817 (2011).
- [104]. Ibrahim, K. A.: Synthesis and characterization of polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry*. 10, S2668–S2674 (2017).
- [105]. Dubey, N., Arora, S.: Surfactant assisted synthesis of pH responsive polyaniline-cellulose biocomposite for sensor applications. *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 60, 1135–1147 (2021).

- [106]. Mahadik, M., Bodkhe, G., Ingle, N., Sayyad, P., Al-Gahouari, T., Shirsat, S. M., Datta, K., Shirsat, M. D.: Ethylenediaminetetra Acetic Acid Functionalized Polyaniline Nanowires: Organic Field Effect Transistor for the Detection of Hg^{2+} . *Journal of Electronic Materials*. 50, 2339–2347 (2021).
- [107]. Bilal, S., Jehan, A., Rahman, S. U., Shah, A. ul H. A.: Effect of synthesis temperature on properties of polyaniline. *Journal of Scientific and Innovative Research*. 9, 22–27 (2020).
- [108]. Del Valle, M. A., Romero, M., Díaz, F. R., Armijo, F., del Río, R., Núñez, I., Dalchiele, E. A.: Effect of ultrasound irradiation in nucleation and growth mechanisms of poly-o-anisidine and polyaniline. *International Journal of Electrochemical Science*. 8, 12321–12332 (2013).
- [109]. Qiu, W., Ma, L., Gan, M., Yan, J., Zeng, S., Li, Z., Bai, Y.: Synthesis of uniform polyaniline nanorods with the assistance of ethylene glycol. *Journal of Nanoparticle Research*. 16, (2014).
- [110]. Popov, A., Brasiunas, B., Mikoliunaite, L., Bagdziunas, G., Ramanavicius, A., Ramanaviciene, A.: Comparative study of polyaniline (PANI), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and PANI-PEDOT films electrochemically deposited on transparent indium thin oxide based electrodes. *Polymer*. 172, 133–141 (2019).
- [111]. Wang, J., Ning, Y., Wen, Y., Wen, Y., Dong, T., Wang, D., Chen, J., Zhang, L.: Characteristics and electrochemical reaction kinetics of polyaniline nanofibers as a promoter of Pt electrode for methanol electrocatalytic oxidation. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 227, 89–103 (2013).
- [112]. Deshmukh, P. R., Patil, S. V., Bulakhe, R. N., Pusawale, S. N., Shim, J., Lokhandle, C. D.: Chemical synthesis of PANI – TiO_2 composite thin film for supercapacitor application. *RSC Adv*. 5, 68939–68946 (2015).
- [113]. Yassine, M., Fabris, D.: Performance of commercially available supercapacitors. *Energies*. 10, (2017).
- [114]. Ansari, M. Z., Ansari, S. A., Kim, S. H.: Fundamentals and recent progress of Sn-based electrode materials for supercapacitors: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage*. 53, 105187 (2022).
- [115]. Conway, B. E., Birss, J., Wojtowicz, J.: The role and utilization of pseudocapacitive for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power*

Sources. 1–14 (1997).

- [116]. Moghaddam, F. Z., Arefinia, R.: Mathematical modeling of the electrochemical behavior of a polyaniline film for the fast electron transfer kinetic. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 856, 113652 (2020).