

Carleane Patrícia da Silva Reis

**PROCESSOS CAPACITIVOS EM POLIANILINA ANALISADOS
PELO MÉTODO DE ELEMENTO DE FASE GENERALIZADO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Profa. Dra.
Françoise Toledo Reis

Co-orientadora: Profa. Dra.
Maria Luisa Sartorelli

Florianópolis-SC

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Reis, Carleane Patrícia da Silva
Processos capacitivos em polianilina analisados
pelo método de elemento de fase generalizado /
Carleane Patrícia da Silva Reis ; orientadora,
Françoise Toledo Reis , coorientadora, Maria Luisa
Sartorelli , 2017.
131 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física,
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Física. 2. Polianilina. 3. Supercapacitores.
4. Impedância eletroquímica. 5. elemento de fase
generalizado (gpe) . I. , Françoise Toledo Reis. II.
, Maria Luisa Sartorelli . III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
em Física. IV. Título.

Carleane Patrícia da Silva Reis

**PROCESSOS CAPACITIVOS EM POLIANILINA ANALISADOS
PELO MÉTODO DE ELEMENTO DE FASE GENERALIZADO**

Esta Dissertação/Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “PROCESSOS CAPACITIVOS EM POLIANILINA ANALISADOS PELO MÉTODO DE ELEMENTO DE FASE GENERALIZADO” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Física.

Florianópolis, 28 de agosto de 2017.

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Françoise Toledo Reis
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a, Dr.^a Juliana Echer
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Universidade Federal de Santa Catarina

Dr.^a Luana Lacy Mattos
CEITEC/RS

Este trabalho é dedicado à minha mãe e irmã, minhas orientadoras e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Às minhas orientadoras e amigas, Françoise Toledo Reis e Maria Luisa Sartorelli, pelos ensinamentos preciosos ao longo deste um ano e meio.

À minha mãe e minha irmã, por sempre me apoiarem e corajosamente embarcarem nesta jornada ao meu lado.

Aos colegas do laboratório (LabSin), pelas trocas de ensinamentos e pela receptividade e amizade que me ofereceram.

Aos colegas de curso, pela companhia e amizade.

À Rodolpho, por sempre me encorajar e acreditar no meu potencial.

À banca julgadora deste trabalho, pelas suas sugestões, críticas e elogios.

À coordenação do PPGFSC/UFSC, por todo apoio e suporte.

RESUMO

Filmes finos de polianilina foram eletropolimerizados em meio ácido com diferentes agentes dopantes, visando sua aplicação em pseudocapacitores. Desta forma, compreender e determinar de maneira mais precisa o comportamento capacitivo do eletrodo, foi o intuito deste trabalho. Os ácidos dopantes foram: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$. Usando esses quatro eletrólitos, filmes de PANI de diferentes espessuras foram depositados sobre ITO via método potenciostático, com cargas de eletropolimerização variando de 50 mC a 500 mC. Para efeito de comparação, fabricou-se também um filme de PANI sobre eletrodo de ouro. O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi caracterizado por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A interpretação dos espectros de impedância foi realizada por análise *gpe*, que é uma técnica desenvolvida no LabSiN, que fornece o comportamento dinâmico da capacitância efetiva do eletrodo, além de permitir sua quantificação sem o uso de circuitos elétricos equivalentes. Todos os filmes de PANI exibem dois patamares de capacitância bem resolvidos, C_{hf} e C_{lf} , localizados, respectivamente, na região de altas e baixas frequências. Eletrodos de PANI-HCl apresentam um terceiro patamar, C_{mf} , na região intermediária de frequências. A análise do padrão capacitivo e a comparação com filmes de Au/PANI permitiram demonstrar que C_{hf} independe da natureza do dopante e está associada à injeção eletrônica na interface eletrodo/PANI. C_{lf} , por sua vez, corresponde à pseudocapacitância, que aumenta linearmente com o volume de material e está associada à presença de pólarons formados predominantemente pelo processo de protonação. A natureza do dopante é secundária, embora se note sua influência nos valores de C_{lf} . A quantificação de C_{lf} permitiu estimar a fração polarônica, em torno de 0,01 para os filmes no estado esmeraldina, muito aquém do valor teórico de 0,5, o que indica uma alta densidade de defeitos. A capacitância C_{mf} , observada somente em PANI-HCl, foi associada à dupla camada que recobre as fibras de PANI.

Palavras-chave: Capacitância. Polianilina. Espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

Thin films of polyaniline were electro polymerized in acidic electrolytes with different doping agents, aiming at understanding the underlying mechanisms of pseudo capacitance. Doping agents were: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 and $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$. PANI films of varying thicknesses were potentiostatically deposited on ITO substrates, with a total charge ranging from 50 to 500 mC. For comparison purposes an Au/PANI film was also produced. The electrochemical behavior of the films was investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Interpretation of the EIS spectra was accomplished by *gpe* analysis, which is an original methodology that provides the dynamic behavior of the effective capacitance and allows for its quantification without the use of equivalent electrical circuits. All films present two well resolved capacitance plateaus, C_{hf} and C_{lf} , located respectively at the high and low frequency region. PANI-HCl electrodes present a third plateau at intermediate frequencies, C_{mf} . Analysis of the capacitive pattern, as well as comparison with Au/PANI electrodes, showed that C_{hf} does not depend on the dopant type and is related to electronic charge injection at the electrode/PANI interface. C_{lf} , on the other hand, corresponds to pseudocapacitance as it increases linearly with volume; it is associated to the presence of polarons that arise predominantly from protonation. The dopant type has a secondary effect, although its influence is noted on the values of C_{lf} . Quantification of C_{lf} enables an estimate of the polaronic fraction, which is around 0,01 for the emeraldine state, well below the theoretical value of 0,5, which suggests the presence of a high degree of defects in the material. The C_{mf} capacitance, observed only in PANI-HCl, was related to the electric double-layer that surrounds the PANI fibers.

Keywords: Capacitance. Polyaniline. Electrochemical impedance spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de alguns polímeros condutores.	30
Figura 2. (a) Orbitais do átomo de carbono na hibridização sp^2 . (b) Ligações σ e π	31
Figura 3. Representação esquemática da estrutura do polipirrol em seu estado: (a) neutro, na forma aromática, (b) oxidado, com a formação de pólaron e conseqüente deformação local, estrutura quinóide, c) oxidado com um maior nível de oxidação, com a formação do bipólaron, estrutura quinóide.	33
Figura 4. Diagramas de energia do polipirrol com a variação do nível de dopagem: a) estado neutro, b) formação do pólaron com baixo nível de dopagem, c) formação do bipólaron com médio nível de dopagem, d) formação de bandas bipolarônicas com alto nível de dopagem.	34
Figura 5. (a) estrutura química da anilina. (b) estrutura química geral da polianilina não dopada.	35
Figura 6. a) Processo de formação do cátion radical. b) formas ressonantes do cátion.	36
Figura 7. Processo de formação do dímero.	37
Figura 8. Formação da cadeia polimérica.	37
Figura 9. Esquema de protonação da base esmeraldina para o sal esmeraldina.	39
Figura 10. Mecanismos de dopagem da PANI: oxidação e protonação.	39
Figura 11. Representação esquemática do mecanismo de <i>hopping</i> na PANI. O sinal positivo corresponde a um cátion radical, agindo como um buraco, enquanto o sinal negativo corresponde ao elétron do átomo vizinho de nitrogênio.	40
Figura 12. Fases cristalinas e amorfas presentes na PANI.	41
Figura 13. Voltamograma cíclico característico de um filme de PANI em solução ácida, com a indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial.	42
Figura 14. Modelos de dupla camada elétrica: (a) modelo de Helmholtz, representado por um capacitor de placas paralelas; (b) modelo de Gouy-Chapman-Stern, representado por dois capacitores em série, sendo o primeiro equivalente ao Modelo de Helmholtz e o segundo associado à camada difusa.	44
Figura 15. Defasagem entre o potencial senoidal aplicado e a respectiva resposta em corrente.	48

Figura 16. Representação esquemática de um circuito de Randles simplificado.....	49
Figura 17. Diagramas de Bode (a) e de Nyquist (b) para o circuito de Randles da Figura 16.....	52
Figura 18. Representação do diagrama de Nyquist para um sistema com dois circuitos RC em série: a) escala linear, b) escala logarítmica, c) circuito simulado.....	53
Figura 19. Curvas de capacitância efetiva simuladas com diferentes valores de coeficiente α_0	55
Figura 20. Modelo de distribuição 2D ao longo da superfície de um eletrodo.....	56
Figura 21. Modelo de distribuição de tempos de relaxação 1D.....	56
Figura 22. Circuito elétrico com uma resistência em série com um CPE em paralelo com uma resistência, simulando uma interface eletroquímica.....	62
Figura 23. Esquema da célula eletroquímica de três eletrodos conectados ao potenciostato.....	67
Figura 24. Esquema de montagem do eletrodo de trabalho.....	68
Figura 25. Célula eletroquímica com capilar de Luggin.....	69
Figura 26. Circuito elétrico com uma resistência em série com um CPE em paralelo com uma resistência em série com outro CPE.....	71
Figura 27. a) diagrama de Nyquist e b) Componente real da impedância em função da frequência utilizando o circuito da Figura 26.....	72
Figura 28. a) Coeficiente α e Z_{imag} em função da frequência e b) a capacitância calculada a partir de quatro diferentes métodos, utilizando o circuito da Figura 26.....	72
Figura 29. Curvas de deposição dos filmes de PANI dopado com HNO_3 , usando o método potenciodinâmico.....	75
Figura 30. Décimo ciclo de deposição para os filmes de PANI com seus respectivos agentes dopantes.....	76
Figura 31. Curva de deposição potencioestática para o filme PANI- HNO_3	77
Figura 32. Curva de deposição potencioestática para os filmes de PANI com diferentes dopantes.....	78
Figura 33. Voltamograma cíclico do eletrodo de PANI-HCl, imerso em 0,5 M de HCl.....	80
Figura 34. Voltamograma do filme de PANI- HNO_3 , com 500 mC de carga depositada.....	81

Figura 35. Diagrama de Nyquist modificado para o filme de PANI-HNO ₃ com 500 mC de carga.	82
Figura 36. Ampliação do diagrama de Nyquist modificado na região de altas frequências.....	83
Figura 37. a) comportamento da componente imaginária da impedância em função da frequência para diferentes potenciais b) Evolução do parâmetro <i>agpe</i> com a variação do potencial.	84
Figura 38. Curvas de capacitância a) capacitância obtida pelo método <i>Cgpe</i> e b) capacitância obtida pelo método de <i>Ceff</i>	86
Figura 39. Gráficos de capacitância <i>gpe</i> para regiões de altas frequências para os filmes de PANI-HNO ₃ , PANI-TFA, PANI-H ₂ SO ₄ e PANI-HCl com diferentes espessuras, para V=-0,05VvsSCE.	88
Figura 40. Capacitância na região de altas frequências, para V=-0.05V, em filmes com 500 mC de PANI dopados com diferentes agentes dopantes.....	89
Figura 41. Capacitância na região de altas frequências para V= -0.05 V, em filmes com 150 mC de PANI dopados com diferentes agentes dopantes e depositada sobre diferentes substratos.....	90
Figura 42. Voltametria cíclica para o eletrodo de PANI-HNO ₃ sobre ITO e PANI-HCl sobre ouro.....	90
Figura 43. Valores de capacitância para região de altas frequências.....	91
Figura 44. Capacitância da região de baixas frequências em filmes com diferentes cargas de PANI, dopados com diferentes agentes dopantes.....	92
Figura 45. Capacitância da região de baixas frequências para V=0,4V, em filmes com 500 mC de PANI, com diferentes agentes dopantes.....	93
Figura 46. Ajuste linear para a capacitância de baixas frequências do filme de PANI-TFA, em função da carga depositada, para diferentes potenciais.	93
Figura 47. Coeficiente angular dos ajustes lineares na região de baixas frequências, em função do potencial.	94
Figura 48. Eletrodo de ouro em diferentes eletrólitos.	95
Figura 49. Capacitância de baixas frequências do filme com 500 mC de PANI-HNO ₃ , em solução de NaCl.....	98
Figura 50. Voltamograma cíclico do filme com 500 mC de PANI-HNO ₃ em solução de NaCl.	98
Figura 51. Fração polarônica para os diferentes eletrodos, em função do potencial aplicado.	99

Figura 52. Diagrama de Nyquist modificado para o filme com 500 mC de PANI-HCl.	100
Figura 53. a) Capacitância efetiva e b) capacitância <i>gpe</i> , do filme com 500 mC de PANI-HCl.	101
Figura 54. Capacitância do filme de PANI-HCl para o potencial - 0,05 V com diferentes espessuras.....	102
Figura 55. Capacitância em frequências intermediárias para o filme de PANI-HCl em função da carga eletropolimerizada. ..	103
Figura 56. a) padrão de comportamento da capacitância <i>Chf</i> para o filme de PANI-HNO ₃ , e b) padrão de comportamento da capacitância <i>Cmf</i> para o filme de PANI-HCl.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Elementos de circuito equivalente utilizados em análise de EIE.	49
Tabela 2. Espessura dos diferentes filmes de PANI, com 500 mC de carga depositada.	79
Tabela 3. Valores de capacitância para eletrodo de ouro em solução com diferentes eletrólitos.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C_{dl} = capacitância da dupla camada elétrica
 C_{ps} = pseudocapacitância
 C_{hf} = capacitância da região de altas frequências
 C_{gpe} = capacitância de elemento de fase generalizado
 C_{lf} = capacitância da região de baixas frequências
 C_{mf} = capacitância da região de frequências intermediárias
 C_{1D} = capacitância referente a sistema unidimensional
 C_{2D} = capacitância referente a sistema bidimensional
 C_{eff} = capacitância efetiva
 R_{ct} = resistência de transferência de cargas
 R_e = resistência do eletrólito
GPE = general phase element
CPE = constant phase element
CV = cyclic voltammetry (voltametria cíclica)
EDLC = Electrical Double-Layer Capacitor
EIE = Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
HCl = ácido clorídrico
HNO₃ = ácido nítrico
H₂SO₄ = ácido sulfúrico
PANI = polianilina
PANI-HCl = Polianilina depositada com HCl
PANI-HNO₃ = Polianilina depositada com HNO₃
PANI-H₂SO₄ = Polianilina depositada com H₂SO₄
PANI-TFA = Polianilina depositada com TFA
PPy = polipirrol
PEDOT = poli (3,4 – etileno – dioxitiofeno)
SCE = Saturated Calomel Electrode
TFA = ácido trifluoroacético
Au = ouro
ITO = indium tin oxide

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Objetivos	28
2	CONCEITOS FUNDAMENTAIS	29
2.1	Polímeros Condutores	29
2.2	Polianilina	34
2.2.1	Polimerização da anilina	35
2.2.2	Dopagem e condutividade elétrica da PANI.....	37
2.3	Supercapacitores	43
2.4	Impedância Eletroquímica	46
2.4.1	Conceitos em impedância	46
2.4.2	Espectros de impedância	47
2.4.2.1	O elemento de fase constante (CPE).....	50
2.4.2.2	Representações clássicas de espectros de impedância	51
2.4.3	Métodos para obtenção quantitativa da capacitância	54
2.4.3.1	A capacitância efetiva	54
2.4.3.2	Sistemas com distribuição de tempos de relaxação 2D e respectivo modelo para obtenção da capacitância.....	57
2.4.3.3	Sistemas com distribuição de tempos de relaxação 1D e respectivo modelo para obtenção da capacitância.....	59
2.4.3.4	Comportamento CPE aparente provocado por efeito de borda	60
2.4.3.5	Métodos gráficos.....	61
2.4.3.6	Análise do elemento de fase generalizado (<i>GPE</i>).....	62
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	66
3.1	Reagentes e Materiais	66
3.2	Célula eletroquímica	66
3.3	Limpeza e montagem dos eletrodos.....	67
3.4	Preparação dos filmes de PANI	68
3.5	Caracterização eletroquímica dos filmes de PANI.....	69

3.6	Perfilometria	70
3.7	Caracterização do Eletrodo de Ouro	70
4	RESULTADOS	71
4.1	Modelagem capacitiva de circuito elétrico usando aborgadem <i>gpe</i>	71
4.2	Eletrossíntese dos filmes de polianilina	74
4.2.1	Eletropolimerização: Método potenciodinâmico	74
4.2.2	Eletropolimerização: Método potenciostático	77
4.3	Perfilometria	79
4.4	Caracterização dos filmes de PANI por espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando análise <i>gpe</i>	79
4.4.1	Influência da voltametria cíclica nos dados de capacitância obtidos através das medidas de EIE	79
4.4.2	Determinação da capacitância <i>gpe</i> para filmes PANI-HNO ₃ com 500 mC de carga depositada	81
4.4.3	Capacitância referente à região de altas frequências.....	87
4.4.3.1	Capacitância da região de altas frequências com o aumento da espessura do filme	87
4.4.3.2	Capacitância da região de altas frequências em diferentes eletrólitos.....	88
4.4.3.3	Capacitância da região de altas frequências de filmes de PANI depositados em diferentes substratos	89
4.4.4	Capacitância referente à região de baixas frequências.....	92
4.4.4.1	Capacitância da região de baixas frequências com o aumento da espessura do filme	92
4.4.1	Efeito do eletrólito na formação de capacitância de dupla camada do ouro	95
4.4.1.1	Estimativa da contribuição de capacitância de dupla camada nos valores de <i>C_{lf}</i>	96
4.4.1	Efeito do pH nos valores da capacitância	97
4.4.2	Estimativa da fração polarônica.....	99
4.4.3	Capacitância do filme PANI-HCl	100

4.5 Características marcantes da capacitância de injeção eletrônica e capacitância de dupla camada..... 103

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS 105

REFERÊNCIAS 107

APÊNDICE A – Valores referentes à capacitância de baixas frequências..... 115

APÊNDICE B – Valores referentes à capacitância de alta frequências..... 119

1 INTRODUÇÃO

A popularização de equipamentos eletrônicos portáteis e de veículos elétricos nos últimos anos tem impulsionado o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia, tais como baterias recarregáveis e supercapacitores, que apresentem ao mesmo tempo alta densidade de potência e alta densidade de energia [1]. O estudo e o desenvolvimento de materiais para armazenamento de energia tem exercido um papel decisivo no uso de energia eficiente, limpa e versátil. Capacitores convencionais apresentam alta densidade de potência, porém possuem baixa densidade de energia, apresentando valores típicos de capacitância da ordem de pF a μF [2]. Já os supercapacitores, também conhecidos como capacitores eletroquímicos, possuem alta densidade de potência e podem alcançar valores relativamente altos de densidade de energia, suprimindo um nicho estratégico entre as baterias e os capacitores convencionais [3]. No caso dos supercapacitores, a capacitância pode alcançar valores da ordem de centenas até milhares de Farads.

O armazenamento de energia nos supercapacitores se dá predominantemente na interface formada entre o eletrodo e eletrólito [4], sendo que o primeiro material utilizado como eletrodo para um supercapacitor foi o carbono, por possuir uma alta área superficial, promovendo assim um aumento nos efeitos capacitivos relacionados à interface eletrodo/eletrólito. Este tipo de supercapacitor foi denominado capacitor de dupla camada elétrica (EDLC, do inglês *Electrical Double-layer Capacitor*) [5, 6].

Posteriormente, percebeu-se que além da contribuição da capacitância originada na dupla camada elétrica, poderia haver uma contribuição significativa do efeito gerado por cargas faradaicas, resultante de rápidas reações eletroquímicas, ao armazenamento de carga, dando origem ao que é chamado de pseudocapacitância [1, 4]. Para alcançar este efeito, alguns óxidos de metais de transição e alguns polímeros condutores passaram a ser utilizados, com destaque para o óxido de Rutênio. Porém, devido ao seu alto custo de produção, tem sua aplicação comercial dificultada.

Neste contexto, os polímeros condutores se destacam, pois apresentam valores elevados de capacitância específica, porém a um custo muito inferior ao dos óxidos de metais de transição. Dentre as vantagens em utilizar os polímeros condutores em supercapacitores, pode-se citar: os processos de dopagem e desdopagem (relacionados aos processos de oxidação e redução) são reversíveis, possibilitando a

ocorrência de processos faradaicos, que contribuem para a presença de pseudocapacitância. Diferentemente dos capacitores à base de carbono, os polímeros condutores armazenam cargas ao longo de todo o volume do material, além de serem obtidos por rotas de síntese simples e com custo bem inferior aos óxidos de metais de transição [6-9].

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados. Diferentemente do polipirrol ou PEDOT, a PANI pode ser dopada tanto por oxidação quanto por protonação, além de que pode se encontrar em estado condutor ou isolante, dependendo do seu grau de oxidação, que pode ser alterado de forma contínua. No estado dopado a PANI pode possuir alto grau de condutividade [10, 11]. A PANI apresenta, ainda, excelente estabilidade química em condição ambiente, facilidade de síntese e baixo custo do monômero [12, 13].

Os eletrodos de PANI, quando preparados sob condições favoráveis de síntese, apresentam uma morfologia naturalmente nanofibrilar. Essa estrutura nanofibrilar possibilita uma maior capacitância específica [14], pois favorece a acessibilidade dos íons presentes no eletrólito ao eletrodo. Para um supercapacitor, a relação entre a morfologia do eletrodo e a acessibilidade dos íons deve ser otimizada.

A obtenção da morfologia nanofibrilar na PANI diz respeito ao controle da cinética de polimerização, evitando a formação de aglomerados com crescimento desordenado. Através da técnica de eletropolimerização, este tipo de controle cinético é favorecido, motivo pelo qual esta foi a técnica escolhida para preparar os eletrodos de PANI nesta dissertação [15-16].

O trabalho pioneiro do LabSiN/UFSC em supercapacitores foi realizado durante o doutorado da Dra. Luana Lacy Mattos [15]. O objetivo deste trabalho foi a fabricação e caracterização de filmes de PANI, visando a sua aplicação em pseudocapacitores. Para a dopagem dos filmes foram utilizados os ácidos H_2SO_4 , HCl, HNO_3 e TFA, por possuírem íons com diferentes tamanhos, cargas e simetrias, permitindo, assim avaliar a influência do ânion dopante na síntese, no comportamento eletroquímico e na morfologia dos filmes produzidos. Observou-se que íons com maior grau de mobilidade apresentam maior eficiência no processo de eletropolimerização. Todos os dopantes resultaram em um filme com morfologia nanofibrilar, no entanto observou-se uma variação entre 85 e 165 nm nos diâmetros das fibras, dependendo do ânion utilizado ($HCl < TFA < H_2SO_4 < HNO_3$), além de um grau de compactação maior nos filmes preparados com H_2SO_4 em relação aos demais. Os eletrodos apresentaram alta capacitância

específica, entre 248 e 438 F/g, para filmes preparados pelo método potenciostático (voltagem fixa), em 0,8V/SCE, com 500mC de carga depositada (TFA < H₂SO₄ < HNO₃ < HCl). Portanto, não se observou uma relação direta entre o diâmetro das fibras e a capacitância específica. Os valores de capacitância específica foram obtidos através de voltametria cíclica e curvas de carga e descarga, que são métodos dinâmicos e que não permitem distinguir entre contribuições advindas da dupla camada, daquelas resultantes das reações faradaicas (pseudocapacitância). Através de medidas de ciclabilidade, observou-se que os eletrodos mais estáveis foram obtidos utilizando HNO₃ e TFA como dopantes.

Dentro deste contexto, nesta dissertação pretendeu-se aprofundar os estudos iniciados anteriormente, a respeito da preparação e caracterização de eletrodos de polianilina preparados por eletropolimerização com diferentes ácidos dopantes. No entanto, no intuito de compreender melhor quais as principais contribuições para a capacitância dos eletrodos e qual a influência dos dopantes nestes processos, optou-se por trabalhar com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Esta técnica, realizada no estado estacionário, permite investigar os processos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, além daqueles que ocorrem no volume tanto do eletrodo, como do eletrólito, possibilitando distinguir as contribuições de cada processo (resistivo, capacitivo ou indutivo) e medir os parâmetros físico-químicos relevantes [17]. O princípio fundamental do método de impedância é a aplicação de uma pequena amplitude senoidal a um sinal de excitação do sistema sob investigação, e a medida da resposta a esta excitação. No caso eletroquímico, este sinal de excitação normalmente é o potencial ou a corrente elétrica. As medidas de EIE podem ser feitas no modo potenciostático ou galvanostático. Neste trabalho, foi utilizado o modo potenciostático, que consiste em fixar um valor de potencial dc e superimpor a este potencial uma perturbação senoidal com pequena amplitude. Esta amplitude de perturbação normalmente é da ordem de poucos mV, de modo a investigar os fenômenos eletroquímicos próximos do estado de equilíbrio do sistema. Em resposta ao potencial aplicado, surge uma corrente também de natureza senoidal, com a mesma frequência do potencial, mas de fase modificada, superimposta à corrente dc [18, 19].

Os dados de EIE podem ser interpretados de acordo com diferentes abordagens, como por exemplo, através de circuitos equivalentes ou modelos matemáticos [19]. A aplicação de circuitos equivalentes tem como fundamento as similaridades entre alguns

processos eletroquímicos e os componentes de circuitos elétricos, como resistores, capacitores e indutores. Desta forma, o comportamento de uma célula eletroquímica é comparado com o comportamento de um circuito equivalente, de forma a obter informações qualitativas e quantitativas [17, 19]. Pode-se assumir que os processos eletroquímicos são representados por circuitos equivalentes compostos por diferentes elementos, associados em série ou em paralelo. As reações eletroquímicas normalmente envolvem: resistência do eletrólito, adsorção de espécies eletroativas, transferência de carga na superfície do eletrodo e transporte de massa no volume da solução até a superfície do eletrodo [19]. Através da técnica de EIE podem-se acessar informações precisas do sistema em cada instante do equilíbrio, bem como separar processos químicos na escala de frequências, uma vez que esses processos podem possuir tempos de relaxações diferentes [20]. Os dados disponibilizados através da técnica de EIE serão abordados neste trabalho por meio do método *gpe* (*general phase element*), que foi desenvolvido no laboratório LabSiN. Este método permite distinguir os vários tipos de capacitância, propiciando uma melhor compreensão dos processos capacitivos, além de possuir a vantagem de não utilizar a abordagem de circuitos equivalentes e modelagem. Portanto, através da análise por EIE de eletrodos de PANI preparados por diferentes dopantes, pode-se obter uma compreensão mais aprofundada dos processos interfaciais, de adsorção e de transferência de carga inerentes a cada tipo de dopante, cujas propriedades são diferentes e, deste modo, otimizar eletrodos para aplicação em pseudocapacitores.

1.1 Objetivos

A proposta desta dissertação foi preparar eletrodos à base de polianilina através de eletropolimerização visando sua futura aplicação em pseudocapacitores, utilizando diferentes ânions dopantes (HCl, H₂SO₄, HNO₃ e TFA), a fim de investigar a influência desses diferentes dopantes nas propriedades capacitivas da PANI. Os eletrodos foram caracterizados através de perfilometria, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Procurou-se, também, observar o comportamento da capacitância destes eletrodos com o aumento da espessura dos filmes, aplicando um novo método gráfico na análise dos resultados obtidos através dos dados de impedância eletroquímica: método de elemento de fase generalizado, *gpe* desenvolvido no LabSiN, com o objetivo de identificar a origem das diferentes capacitâncias e quantificá-las.

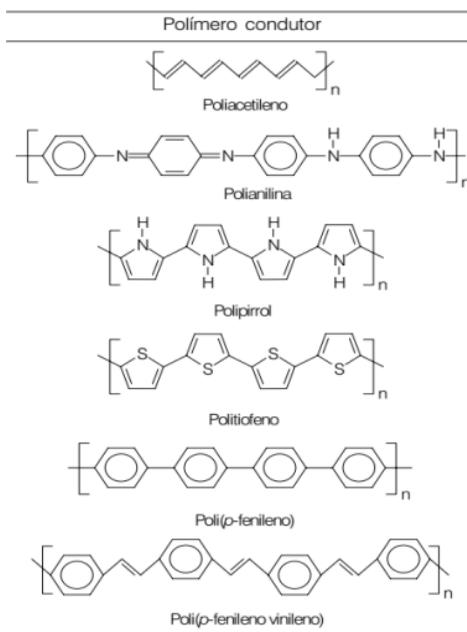
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1 Polímeros Condutores

Os polímeros condutores foram descobertos em 1976 no Instituto de Tecnologia de Tóquio, Japão, quando em uma tentativa de sintetizar poliacetileno (pó de cor preta), um aluno do pesquisador Hideki Shirakawa produziu um filme prateado semelhante a uma folha de alumínio. Ao rever as rotas de síntese utilizadas, o aluno verificou que havia adicionado à solução uma quantidade de catalisador 1000 vezes superior à normalmente utilizada [21]. Em 1977, trabalhando na Universidade da Pensilvânia, EUA, em colaboração com os pesquisadores Alan MacDiarmid e Alan J. Heeger, Shirakawa verificou que após a dopagem do poliacetileno com cloro, bromo ou iodo, houve um aumento da condutividade do filme em várias ordens de grandeza [22]. Essa condutividade se igualava à condutividade elétrica de alguns metais como, por exemplo, o cobre à temperatura ambiente (10^6 Scm^{-1}) [12, 21, 23]. Dessa forma, uma nova classe de materiais começava a surgir e despertar o interesse da comunidade científica, atualmente em pleno vigor e expansão, especialmente impulsionada pela entrega do prêmio Nobel de Química em 2000 a Shirakawa, Heeger e MacDiarmid. A importância dessa área advém do fato que os polímeros são materiais que possuem alta resistência mecânica, flexibilidade, alguns possuem propriedade de auto cura e uma boa resistência à variação de temperatura [24]. Estas propriedades, aliadas a valores de condutividade elevados, possibilitam uma gama de aplicações na indústria, como por exemplo, biomedicina, biosensores, supercapacitores, janelas inteligentes, músculos artificiais, dispositivos eletrocromicos, LEDs, células solares, entre outros [21, 25,26, 27].

Polímeros condutores são também denominados polímeros conjugados, pois possuem em sua cadeia carbônica principal uma alternância de ligações simples C-C e duplas C=C, conforme mostrado na Figura 1, para alguns dos polímeros condutores mais conhecidos.

Figura 1. Estrutura de alguns polímeros condutores.

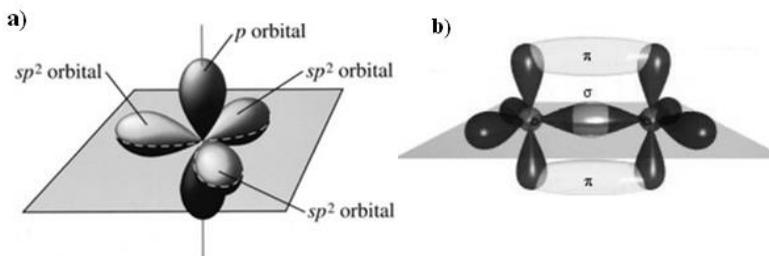


Fonte: [21]

Enquanto nas ligações simples os átomos de carbono estão conectados através de orbitais do tipo σ , ao longo do plano da cadeia, nas ligações duplas estes átomos estão conectados através de orbitais do tipo π , fora do plano. O átomo de carbono possui diferentes formas de hibridização, são elas sp^3 , sp^2 e sp . Quando, por exemplo, ocorre a hibridização sp^2 dos átomos de carbono, 3 orbitais sp^2 contidos no mesmo plano são formados, além de um orbital p_z ortogonal a este plano [28], conforme se pode observar na Figura 2a. Três dos elétrons de valência do átomo de carbono ocupam os orbitais hibridizados sp^2 e formam ligações do tipo σ com os átomos vizinhos (formadas pela sobreposição dos orbitais sp^2). Estas ligações químicas são fortes e são responsáveis por unir os átomos de carbono na cadeia principal. O quarto elétron de valência ocupa o orbital hibridizado p_z . Dois orbitais p_z de diferentes átomos de carbono da cadeia principal interagem entre si, através de ligações π . Os elétrons dos orbitais p_z estão deslocalizados ao longo da cadeia polimérica e podem se mover ao longo do segmento conjugado ao invés de estarem confinados a uma região particular da molécula, como estão os elétrons da ligação σ , formando uma espécie de

nuvem eletrônica, conforme se vê na Figura 2b. O caráter deslocalizado dos elétrons nas ligações π faz com que este tipo de ligação seja mais fraca do que a ligação σ .

Figura 2. (a) Orbitais do átomo de carbono na hibridização sp^2 . (b) Ligações σ e π .



Fonte: [28]

Existe uma diferença no comprimento das ligações simples e duplas, sendo que os carbonos ligados por ligação simples estão mais afastados entre si do que os carbonos ligados pela ligação dupla. Isso faz com que os elétrons deslocalizados na ligação π não fiquem totalmente livres para se mover pela cadeia polimérica. Portanto, a conjugação não é suficiente para fazer do polímero um condutor [28], sendo necessário realizar a dopagem destes materiais.

O processo de dopagem em polímeros condutores é diverso do encontrado em semicondutores inorgânicos tradicionais. Ao invés de dopagens substitucionais, nos polímeros os portadores de cargas não são inseridos diretamente na matriz polimérica e sim na sua vizinhança, gerando assim defeitos e deformações na rede polimérica. Este processo ocorre através de oxidação ou redução: como os elétrons nas ligações π estão deslocalizados, podem ser facilmente removidos (oxidação) ou adicionados (redução) sem que ocorram rompimentos nas ligações σ , que são responsáveis pela união dos monômeros na formação da cadeia principal. Com a remoção (adição) de elétrons, o polímero se torna positivamente (negativamente) carregado e é necessária a incorporação de um contra-íon, ânion (cátion), para manter a neutralidade de carga do sistema. Os contra-íons incorporados são os dopantes, sendo que esta incorporação pode alcançar valores de até 50% da massa total, diferentemente dos semicondutores inorgânicos em que a dopagem

substitucional é de no máximo 1%. A dopagem tipo-p do polímero ocorre pela sua oxidação e a dopagem tipo-n pela sua redução [29, 30].

Em polímeros condutores, a alternância de ligações simples e duplas entre carbonos adjacentes acaba por introduzir níveis energéticos dentro da região de energia proibida (*gap*) e é responsável pela existência de bandas de valência completamente preenchidas e bandas de condução completamente vazias [27]. O nível molecular mais alto completamente preenchido é chamado de HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e corresponde aos níveis de energia associados às ligações π . Já o nível molecular mais baixo desocupado é chamado de LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e corresponde ao nível de energia associado ao orbital antiligante π^* . Os níveis moleculares HOMO e LUMO se assemelham à banda de valência e banda de condução dos semicondutores inorgânicos, respectivamente [24].

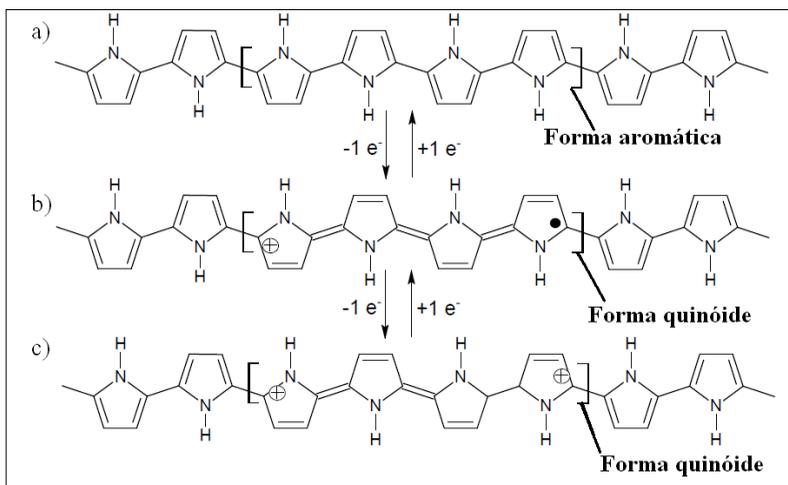
O modelo inicial para explicar a condutividade dos polímeros condutores se assemelhava ao utilizado em semicondutores inorgânicos, assumindo que na dopagem do tipo-p ou do tipo-n os elétrons eram removidos da banda de valência ou adicionados à banda de condução. Contudo, isso não explicava a condutividade do politiofeno e do polipirrol, que estava associada a cargas de spin zero e não aos elétrons desemparelhados [22]. Desta forma, foi proposta a criação de defeitos estruturais na cadeia polimérica durante o processo de polimerização, os chamados pólarons.

Os polímeros condutores podem ser considerados sólidos unidimensionais em que a carga excedente, resultante da ionização da cadeia polimérica (remoção ou adição de elétrons), não está deslocalizada sobre toda a cadeia, sendo energeticamente mais favorável localizar esta carga em determinado ponto, criando ao redor deste uma distorção local do retículo. No exemplo a seguir, será apresentado o modelo teórico que foi proposto por Brédas e Street para descrever a formação de pólarons em polipirrol (PPy) [31].

Em sua forma neutra, o PPy apresenta estrutura aromática e em sua forma ionizada, apresenta estrutura quinóide (Figura 3). O *gap* entre o HOMO e LUMO do PPy, em seu estado neutro, é de aproximadamente 3,2 eV. Quando ocorre a dopagem tipo-p do polímero, os elétrons são removidos da cadeia (oxidação), dando origem à formação de um cátion radical. Isto leva a uma distorção da cadeia polimérica, com a formação de estruturas quinóides, que se estendem por aproximadamente quatro anéis pirrólicos (Figura 3b). Este cátion radical cria uma deformação local, sendo denominado pólaron, pois

estabiliza-se polarizando o meio ao seu redor (daí a deformação da rede associada) e possui um valor de spin igual a $\frac{1}{2}$. Se outro elétron é removido do polímero já oxidado, há uma grande possibilidade de formação de um dicátion, ou bipólaron (Figura 3c). Um bipólaron é definido como um par de cargas iguais associado a uma forte distorção da rede local, e possui spin igual a zero. Apesar da Figura 3 mostrar apenas o radical polimérico (sem o contra-íon), é importante lembrar que a oxidação do polímero ocorre sempre com a consequente adição de um contra-íon (ânion) para neutralizar a carga.

Figura 3. Representação esquemática da estrutura do polipirrol em seu estado: (a) neutro, na forma aromática, (b) oxidado, com a formação de pólaron e consequente deformação local, estrutura quinóide, c) oxidado com um maior nível de oxidação, com a formação do bipólaron, estrutura quinóide.

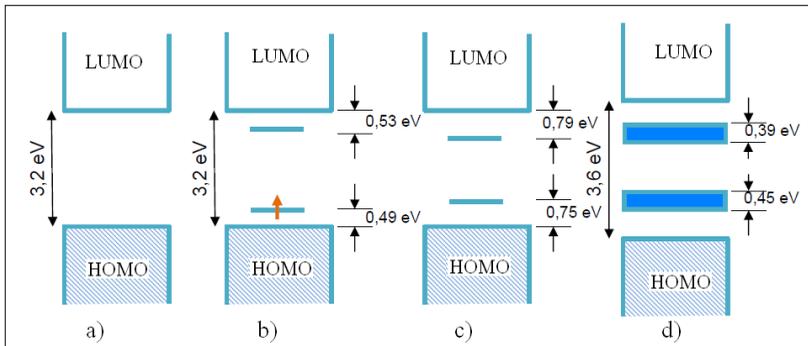


Fonte: adaptado de [31]

Além da deformação estrutural da rede, o pólaron está associado à presença de estados eletrônicos localizados dentro do *gap* (Figura 4). O nível polarônico fica ligeiramente acima do nível HOMO, com a presença de um elétron desemparelhado (spin $\frac{1}{2}$), além de uma carga positiva sem spin, conforme é mostrado na Figura 4b. Quando o processo de oxidação avança, há formação do bipólaron, com introdução de novos níveis energéticos no interior do *gap* (spin zero) (Figura 4c). Aumentando-se a dopagem, um número maior de elétrons é removido do polímero, e os níveis bipolarônicos podem se sobrepor, formando

bandas estreitas dentro do *gap*, denominadas bandas bipolarônicas (Figura 4d), além de haver um aumento na energia do *gap*, que passa de 3,2 eV para 3,6 eV.

Figura 4. Diagramas de energia do polipirrol com a variação do nível de dopagem: a) estado neutro, b) formação do pólaron com baixo nível de dopagem, c) formação do bipólaron com médio nível de dopagem, d) formação de bandas bipolarônicas com alto nível de dopagem.



Fonte: adaptado de [31]

Os níveis de energia gerados dentro do *gap* pelos pólaron e bipólaron permitem que ocorram transições eletrônicas, possibilitando as propriedades de condução e eletrocromismo no polímero, no entanto somente a formação destes defeitos não é suficiente para explicar os altos valores de condutividade encontrados nos polímeros, a incorporação dos contra-íons é também fundamental para compreender estes efeitos [27].

2.2 Polianilina

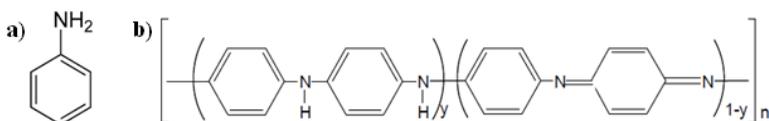
A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados nas últimas décadas. Dentre os principais motivos, estão sua facilidade de síntese, baixo custo do monômero, facilidade no processo de dopagem e desdopagem, estabilidade em condição ambiente, entre outros [12, 32–34], os quais possibilitaram sua aplicação em sensores, baterias recarregáveis, diodos emissores de luz, displays, catalisadores e anticorrosivos [32, 35–37]. A utilização de PANI em capacitores eletroquímicos vem sendo extensivamente estudada nos últimos anos

[38, 39], uma vez que ela apresenta altos valores de pseudocapacitância, condutividade elevada, reações de transferência de cargas relativamente rápidas, resultando em boa densidade de energia e potência, além de apresentar alta capacitância de região interfacial devido à sua grande área eletroativa [40, 41].

Uma característica que diferencia a PANI de outros polímeros condutores diz respeito à sua dopagem, que pode ocorrer tanto por oxidação ou redução, como por protonação, sendo que neste último tipo de mecanismo não há alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica [12]. Estes dois processos serão estudados com mais detalhamento nas próximas subseções.

A PANI possui uma estrutura onde anéis aromáticos, ou quinonas, são conectados entre si por um nitrogênio. Sua estrutura geral é composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas reduzidas (nitrogênios amina $-NH-$) e oxidadas (nitrogênios imina $-N=$), respectivamente, como mostrado na Figura 5 [12]. A presença do átomo de nitrogênio entre os anéis da cadeia confere uma flexibilidade química, permitindo a existência da PANI em diferentes proporções de espécies reduzidas e oxidadas. A princípio o valor de y pode variar continuamente de 0 até 1, resultando em diferentes graus de oxidação da PANI, sendo os mais conhecidos: leucoesmeraldina ($y=1$), esmeraldina ($y=0.5$) e pernigranilina ($y=0$) [12].

Figura 5. (a) estrutura química da anilina. (b) estrutura química geral da polianilina não dopada.



Fonte: [12]

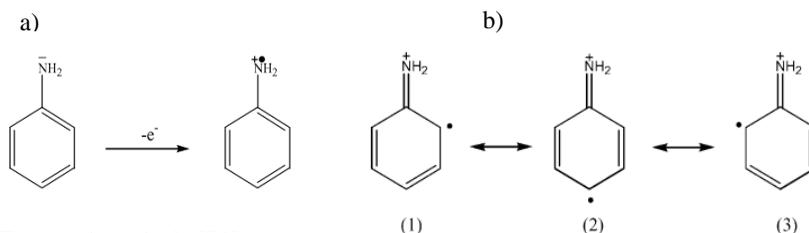
2.2.1 Polimerização da anilina

A síntese da polianilina pode ser realizada por diferentes rotas, as mais comuns são as rotas químicas e eletroquímicas [12]. Em essência, a síntese química requer a utilização de três reagentes: a anilina, um meio ácido (aquoso ou orgânico) e um oxidante químico. A síntese química produz grandes quantidades de polianilina, contudo, após a síntese há necessidade de realizar um tratamento para remoção de produtos

secundários formados durante a síntese [36]. Além disso, a síntese química não permite a formação de filmes muito finos [41]. Na síntese eletroquímica, que foi a rota escolhida para preparar os filmes de PANI deste trabalho de mestrado, a oxidação do monômero ocorre através da aplicação de um potencial na célula eletroquímica. A dopagem do polímero ocorre simultaneamente com o crescimento do filme, com a obtenção de um produto limpo, que não precisa ser extraído da mistura inicial monômero/oxidante/solvente como na síntese química. Adicionalmente, a eletropolimerização possibilita um bom controle na espessura do filme depositado [42]. No entanto, é necessária a utilização de substratos condutores.

O primeiro passo do processo de eletropolimerização é a oxidação do monômero de anilina, para formar o cátion radical, conforme se vê na Figura 6a. O elétron removido pertence ao subnível 2s do átomo de nitrogênio. Este passo é o fator limitante do processo de polimerização e requer alta energia. O cátion radical formado pode se encontrar em três formas ressonantes diferentes, mostradas na Figura 6b, sendo a forma (2) a mais reativa [36].

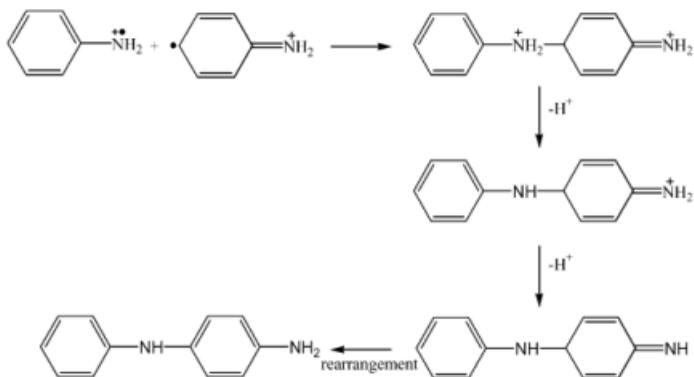
Figura 6. a) Processo de formação do cátion radical. b) formas ressonantes do cátion.



Fonte: adaptada de [36]

No passo seguinte, ocorre a reação do cátion radical na forma ressonante (2) com outro cátion radical, em meio ácido, conforme mostrado na Figura 7. Neste passo há liberação de dois cátions H^+ e reorganização da estrutura por um processo de relaxação interna, formando um dímero.

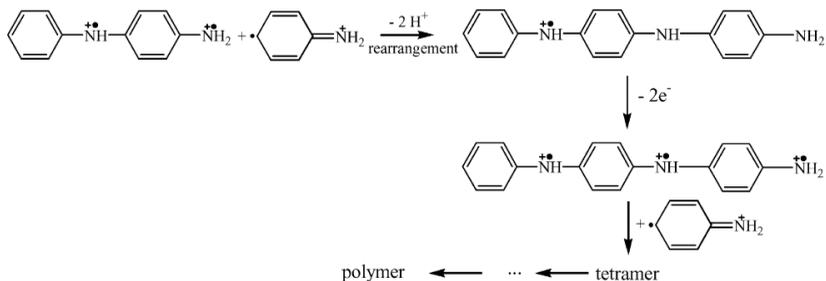
Figura 7. Processo de formação do dímero.



Fonte: [36]

Posteriormente, o dímero formado é também oxidado, já que a energia de oxidação do dímero é menor que a energia necessária para a oxidação do monômero. Forma-se um dicátion radical, que em seguida reage com outro cátion radical e assim, sucessivamente, até a formação do polímero (Figura 8).

Figura 8 Formação da cadeia polimérica.



Fonte: [36]

2.2.2 Dopagem e condutividade elétrica da PANI

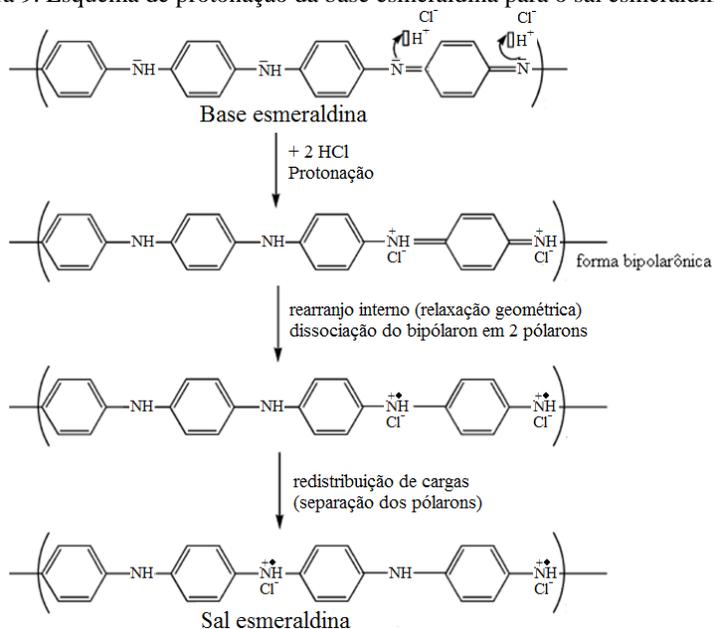
Conforme mencionado anteriormente, a PANI pode apresentar dopagem por oxidação/redução, ou pelo mecanismo único de protonação. A protonação é uma reação química que ocorre quando um próton (H^+) liga-se a um átomo, uma molécula ou um íon. No processo de dopagem da PANI por protonação, não há alteração do número de

elétrons associados à cadeia polimérica, diferentemente da dopagem por oxidação ou redução [12, 21]. Os níveis de energia da PANI são rearranjados durante este tipo de dopagem.

A reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imina da PANI, no entanto tanto os nitrogênios imina quanto amina, podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo do estado de oxidação da PANI e do pH da solução no qual o polímero está imerso [12]. No primeiro exemplo de dopagem por protonação utilizou-se a PANI na forma de base esmeraldina, tratada com ácidos protônicos aquosos, levando a um aumento de nove a dez ordens de magnitude nos valores de condutividade (cerca de 3 Scm^{-1}). O produto desta reação foi denominado sal de esmeraldina. Neste caso, a dopagem ocorre por protonação dos nitrogênios imina, necessitando a incorporação de contra-íons para neutralizar as cargas excedentes. A Figura 9 exemplifica o processo de dopagem por protonação da base esmeraldina levando ao sal esmeraldina, na presença do ácido clorídrico (HCl). A partir da Figura 9, nota-se que inicialmente os nitrogênios imina da base esmeraldina são protonados, criando um bipólaron. No passo seguinte, o bipólaron se dissocia espontaneamente, através da relaxação geométrica da cadeia polimérica, formando um par de pólarons. Devido à repulsão eletrostática, os pólarons se separam, formando o sal esmeraldina [36]. A desprotonação pode ocorrer de modo reversível, por tratamento em solução alcalina [12, 43].

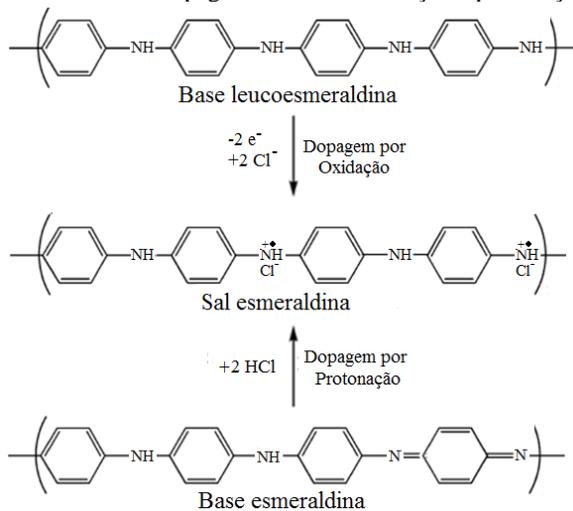
A PANI também pode ser dopada por oxidação/redução. Por exemplo, a oxidação da base leucoesmeraldina leva ao estado condutor sal esmeraldina. Portanto, o sal esmeraldina pode ser obtido através da protonação da base esmeraldina (variação do número de prótons), ou através da oxidação da base leucoesmeraldina (variação do número de elétrons) [36]. Em ambos os casos é necessário a incorporação de ânions (íons cloreto) na matriz polimérica para neutralizar o excesso de carga. A Figura 10 apresenta estes dois processos de dopagem da PANI, na presença do ácido clorídrico.

Figura 9. Esquema de protonação da base esmeraldina para o sal esmeraldina.



Fonte: adaptado de [36].

Figura 10. Mecanismos de dopagem da PANI: oxidação e protonação.

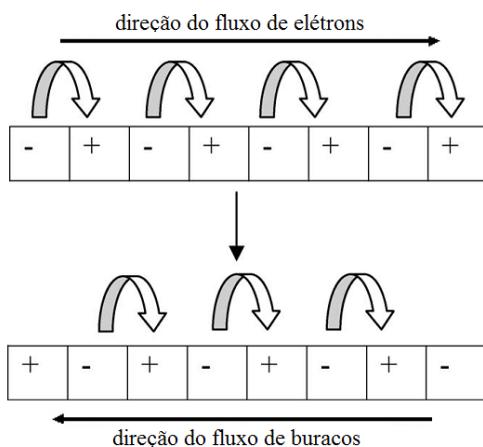


Fonte: adaptado de [36].

No processo de oxidação da base leucoesmeraldina mostrado na Figura 10, ocorre a remoção de dois elétrons não compartilhados (*lone pair*) dos nitrogênios amina, gerando pólarons. Estes pólarons se redistribuem ao longo da cadeia, de forma a ficarem o mais distante possível uns dos outros.

A estrutura polarônica gerada na cadeia polimérica é a responsável pela condutividade elétrica da PANI, num mecanismo denominado *hopping* [44-46]. Na estrutura polarônica, o cátion radical de um dado átomo de nitrogênio age como um buraco e o elétron do átomo de nitrogênio vizinho salta na direção do buraco, de forma que a carga total do conjunto elétron/buraco seja neutra, conforme mostrado na Figura 11. Ocorre, portanto, um fluxo de buracos em uma direção e um fluxo de elétrons na direção oposta, e desta forma os pólarons podem se mover ao longo da cadeia polimérica, iniciando o processo de condução elétrica [44]. Já no caso de uma estrutura bipolarônica, este tipo de movimento de elétrons e buracos por *hopping* não é possível, pois dois buracos estariam em sítios adjacentes. A condutividade resultante da PANI não é somente devida à mobilidade intracadeia do elétron e do buraco, mas também à mobilidade intercadeia destes dois portadores de carga.

Figura 11. Representação esquemática do mecanismo de *hopping* na PANI. O sinal positivo corresponde a um cátion radical, agindo como um buraco, enquanto o sinal negativo corresponde ao elétron do átomo vizinho de nitrogênio.

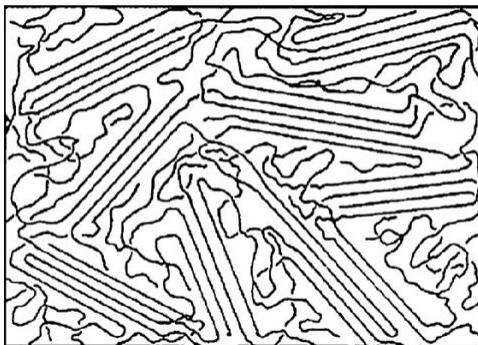


Fonte: [44]

Quando se parte da PANI em sua forma totalmente reduzida (base leucoesmeraldina) e o nível de dopagem começa a aumentar, a condutividade da PANI também aumenta, devido à formação de mais pólarons. A máxima condutividade é atingida com um nível de dopagem de 50%, em que metade da cadeia está reduzida e a outra metade oxidada (sal esmeraldina). Se a dopagem continuar a aumentar, a condutividade começará a decair, devido à formação de bipólarons, o que dificulta o fluxo de elétrons e buracos [44, 45].

Outro aspecto a ser observado, é a natureza heterogênea da PANI, que apresenta uma região cristalina (ordenada), dispersa em uma matriz amorfa (desordenada), conforme se vê na Figura 12. Os domínios cristalinos são de natureza metálica, dentro dos quais a condutividade se dá através de elétrons deslocalizados, ou por *hopping* dos portadores de carga através da estrutura polarônica. No entanto, os domínios metálicos estão envolvidos em uma região amorfa, onde a condutividade é muito pouco provável. Neste caso, a condutividade elétrica da PANI depende do tunelamento quântico de portadores localizados em regiões condutoras para regiões não condutoras e vice-versa [44, 47].

Figura 12. Fases cristalinas e amorfas presentes na PANI.

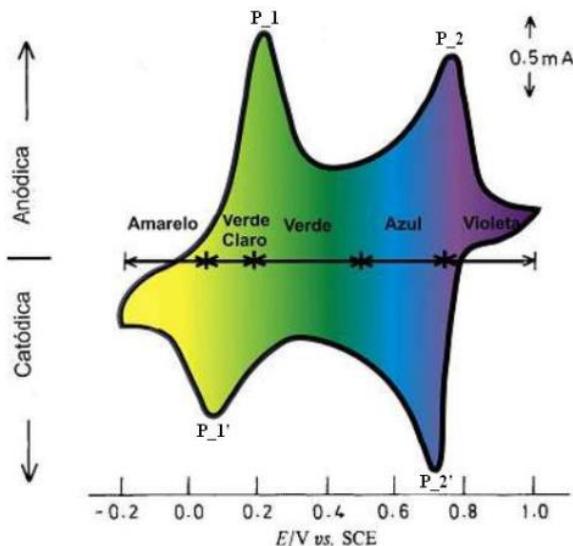


Fonte: [44]

Uma forma de acompanhar a eletroatividade da PANI, é através de medidas de voltametria cíclica. A voltametria cíclica consiste na varredura do potencial elétrico a uma velocidade constante, observando a resposta da corrente em função do potencial aplicado. Através dela é possível investigar o comportamento eletroquímico da polianilina e analisar a reversibilidade de conversão entre seus diferentes estados de

oxidação. O voltamograma característico da PANI é mostrado na Figura 13, onde se pode observar os picos característicos dos pares redox, relativos às transições eletroquímicas que ocorrem no polímero.

Figura 13. Voltamograma cíclico característico de um filme de PANI em solução ácida, com a indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial.



Fonte: adaptado de [12]

O primeiro pico, P_{1} , está relacionado com as reações de oxidação da leucoesmeraldina (coloração amarela), que passa para estado esmeraldina (coloração verde) [12, 48]. O segundo pico, P_{2} , é referente às reações de oxidação da esmeraldina, que passa para o estado pernigranilina (coloração violeta). Os picos P_{1}' e P_{2}' são as respectivas reações de redução. A mudança entre os estados de oxidação não é abrupta, ocorrendo uma variação contínua do grau de oxidação da PANI entre o estado completamente reduzido e o estado completamente oxidado, com vários estados intermediários. A mudança destes estados de oxidação é acompanhada pela mudança na coloração do filme, devido ao comportamento eletrocromico da PANI [12, 48]. É comum o relato na literatura da presença de um terceiro ou quarto par de picos, localizados entre os picos principais mostrados na Figura 13 [48, 49]. Este par de picos intermediários não está relacionado com a mudança do estado de oxidação da PANI, como os apresentados na Figura 13. Há

diferentes interpretações para os picos intermediários. Por exemplo, enquanto na referência [49], os autores sugeriram que este pico intermediário é devido à formação de ligações cruzadas entre os anéis da rede, na referência [48] este pico é atribuído à degradação da PANI pela formação de produtos intermediários, tais como benzoquinonas e hidroquinonas, oriundos da hidrólise das espécies quinóides.

2.3 Supercapacitores

A popularização de equipamentos eletrônicos portáteis e de veículos elétricos nos últimos anos tem impulsionado o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia, tais como baterias recarregáveis e supercapacitores, que apresentem ao mesmo tempo alta densidade de potência e alta densidade de energia [1]. O estudo e o desenvolvimento de materiais para armazenamento de energia tem exercido um papel decisivo no uso de energia eficiente, limpa e versátil. Capacitores convencionais apresentam alta densidade de potência, porém possuem baixa densidade de energia, apresentando valores típicos de capacitância da ordem de pF a μF [2]. Já os supercapacitores, também conhecidos como capacitores eletroquímicos, possuem alta densidade de potência e podem alcançar valores relativamente altos de densidade de energia, suprimindo um nicho estratégico entre as baterias e os capacitores convencionais [3]. No caso dos supercapacitores, a capacitância pode alcançar valores da ordem de centenas até milhares de Farads.

O armazenamento de energia nos supercapacitores ocorre predominantemente devido aos efeitos de carregamento da dupla camada elétrica, formada na interface entre o eletrodo e o eletrólito, sendo que em alguns casos esta carga é complementada por uma carga faradaica, oriunda de reações eletroquímicas reversíveis, resultando em uma pseudocapacitância.

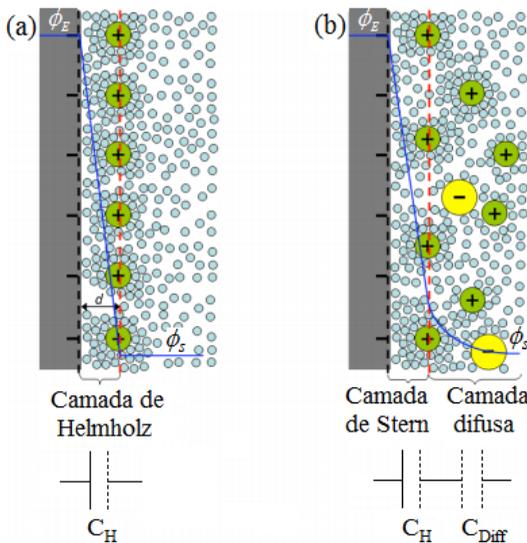
Um dos modelos mais simples utilizados para descrever a região de dupla camada elétrica é o de Helmholtz [50]. De acordo com este modelo, quando um eletrodo é imerso em um eletrólito, ocorre uma reorganização espontânea de cargas na superfície do eletrodo e uma reorientação dos íons na região do eletrólito próxima ao eletrodo. Esta redistribuição de cargas na interface entre o eletrodo e o eletrólito é denominada dupla camada elétrica, com uma camada na superfície do eletrodo (rearranjo dos elétrons) e a outra camada no eletrólito (rearranjo dos íons) [51], conforme se vê na Figura 14a. Estas duas camadas

carregadas se comportam como um capacitor de placas paralelas, cuja espessura corresponde à espessura da dupla camada elétrica (da ordem de poucos nanômetros), cuja capacitância é dada por:

$$C_H = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

onde ϵ_r é a constante dielétrica relativa, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, A é a área superficial do eletrodo e d é a distância entre a superfície do eletrodo e a camada de íons solvatados.

Figura 14. Modelos de dupla camada elétrica: (a) modelo de Helmholtz, representado por um capacitor de placas paralelas; (b) modelo de Gouy-Chapman-Stern, representado por dois capacitores em série, sendo o primeiro equivalente ao Modelo de Helmholtz e o segundo associado à camada difusa.



Fonte: adaptado de [52]

A estrutura complexa da dupla camada elétrica, bastante simplificada no modelo de Helmholtz, é efetivamente representada pela espessura da dupla camada e pela constante dielétrica relativa. Esta espessura depende do modo como os contra-íons estão adsorvidos no eletrodo. Quando os íons estão diretamente adsorvidos (ausência de solvente entre o íon e o eletrodo), a espessura da dupla camada é

definida pelo raio do íon não solvatado. Caso contrário, a espessura é definida pelo raio de solvatação. Já a constante dielétrica relativa é mais difícil de ser descrita, pois seu valor pode diferir substancialmente do valor no volume (*bulk*) do eletrólito. Por exemplo, tanto estudos teóricos [53, 54] como experimentais [55, 56] sugerem que a constante dielétrica da água, próximo a superfícies carregadas, está na faixa entre 5-20, enquanto no volume do eletrólito chega a 78. Em contraste com as suposições de Helmholtz, as cargas na superfície do eletrodo não estão completamente blindadas pelas cargas dos contra-íons que estão na dupla camada. Devido ao movimento térmico, os contra-íons podem estar espalhados em uma camada difusa vizinha à camada mais compacta, num modelo conhecido atualmente como modelo de Gouy-Chapman-Stern (GCS) [51]. A camada compacta também é conhecida como camada de Helmholtz ou de Stern. Neste caso, a dupla camada elétrica consiste da associação em série da camada compacta e da camada difusa, tal como mostrado na Figura 14b. Foi observado que a contribuição para a capacitância da camada difusa é desprezível frente à contribuição da camada compacta.

Nos chamados capacitores de dupla camada elétrica, baseados principalmente em derivados de carbono, o armazenamento de energia baseia-se apenas na separação de cargas na interface entre o eletrodo e o eletrólito, resultando em um efeito puramente capacitivo. No entanto, em um pseudocapacitor, o armazenamento de energia não é mais puramente capacitivo e ocorre uma transferência de carga através da interface devido às reações eletroquímicas reversíveis, dando origem ao que é chamado de pseudocapacitância [1].

O armazenamento de carga pseudocapacitivo geralmente ocorre através das reações de oxidação ou redução entre o eletrodo e os íons do eletrólito, as quais são normalmente muito rápidas, conferindo alta densidade de potência aos pseudocapacitores [1]. A carga, q , transferida nestas reações faradaicas, apresenta uma dependência com o potencial, V , entre os eletrodos. Neste caso, a derivada dq/dV corresponde à pseudocapacitância, C_{ps} , que pode ser diretamente medida como uma capacitância [6]:

$$C_{ps} = \frac{dQ}{dV} = \frac{nF}{\Delta V} \quad (2)$$

onde n é o número de elétrons envolvido no processo de oxirredução, F é a constante de Faraday e ΔV é o intervalo de potencial em que ocorre a reação eletroquímica.

Nos pseudocapacitores, a capacitância total é dada pela soma da capacitância da dupla camada elétrica, C_{dl} , com a pseudocapacitância, C_{ps} , que corresponde a duas capacitâncias conectadas em paralelo [13]:

$$C = C_{dl} + C_{ps} \quad (3)$$

2.4 Impedância Eletroquímica

2.4.1 Conceitos em impedância

Em circuitos de corrente alternada, a grandeza que quantifica a oposição que um determinado elemento de circuito, ou mesmo um sistema, oferece à passagem de corrente elétrica, é denominada impedância elétrica. Este termo foi introduzido por Oliver Heaviside no final do século XIX [57]. Enquanto em um circuito de corrente contínua esta impedância é representada somente pela resistência, em circuitos de corrente alternada, além dos elementos resistivos, os elementos capacitivos e indutivos também oferecem oposição à passagem de corrente. Estes últimos elementos constituem as chamadas resistências reativas ou reatâncias. Uma diferença fundamental é que enquanto os elementos resistivos são independentes da frequência, as reatâncias capacitivas e indutivas dependem desta grandeza, de modo que quando uma diferença de potencial é aplicada sobre estes elementos de circuito, a corrente elétrica apresenta uma diferença de fase em relação ao potencial elétrico. Outra diferença a ser mencionada é que o elemento resistivo dissipa sua energia em forma de calor, enquanto os elementos reativos armazenam essa energia nos campos elétricos (capacitores) ou magnéticos (indutores).

Quando se aplica uma diferença de potencial senoidal entre os terminais de um circuito alternado, a impedância Z é dada por uma expressão análoga à lei de Ohm:

$$Z = V(t) / I(t) \quad (4)$$

onde $V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t)$ e $I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)$.

Desta forma, a impedância pode ser reescrita como:

$$Z = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (5)$$

onde $Z_0 = V_0/I_0$ é definida como a impedância inicial do sistema.

Podemos usar a relação de Euler ($e^{j\varphi} = \cos(\varphi) + j\sin(\varphi)$) para expressar a impedância Z utilizando a notação complexa, cuja principal vantagem é permitir separar a contribuição da impedância real da imaginária:

$$Z^* = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 (\cos(\varphi) + j\sin(\varphi)) \quad (6)$$

onde $j = \sqrt{-1}$. A componente real da impedância está associada às resistências do sistema, enquanto a componente imaginária está associada às reatâncias. O módulo da impedância e o ângulo de fase são dados pelas equações:

$$Z = |Z^*| = \sqrt{(\operatorname{Re}(Z^*))^2 + (\operatorname{Im}(Z^*))^2} \quad (7)$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{Im}(Z^*)}{\operatorname{Re}(Z^*)} \quad (8)$$

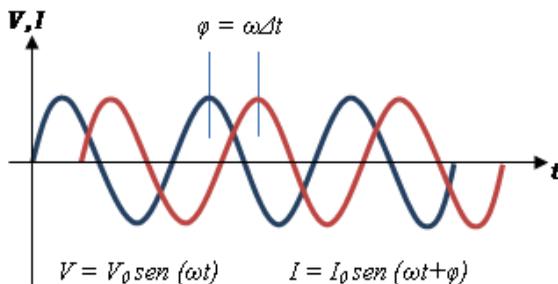
2.4.2 Espectros de impedância

A caracterização por espectroscopia de impedância foi utilizada originalmente para descrever a resposta de sistemas compostos por capacitâncias, resistências e indutâncias, e estendeu-se aos sistemas eletroquímicos, pois inúmeros processos podem contribuir para a relação entre a corrente e o potencial elétrico do sistema. A partir das medidas da impedância e ângulo de fase, é possível avaliar processos como transporte de carga, condutividade de filmes, corrosão, difusão iônica, injeção e acumulação de cargas, pseudocapacitância e de dupla camada, entre outros [18, 58–60].

Dentre as principais vantagens da utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para caracterização de materiais, pode-se mencionar a possibilidade de realizar análises *in-situ*, já que não é destrutiva [61], acessar informações precisas do sistema em cada instante do equilíbrio, bem como separar processos químicos na escala de frequências, uma vez que esses processos podem possuir tempos de relaxações diferentes [20]. Devido à sua natureza dinâmica, a técnica de EIE torna possível detectar mudanças sutis que possam ocorrer na interface sólido/eletrólito.

Ao realizar uma medida de EIE em um dado sistema, aplica-se uma pequena perturbação senoidal sobre a amostra a ser estudada e obtém-se a resposta da amostra frente a essa perturbação, conforme exemplificado na Figura 15. As medidas de EIE devem ser realizadas na condição de linearidade entre a relação corrente/potencial, o que garante que uma perturbação de baixa amplitude em uma dada frequência resulte em apenas um sinal de corrente de mesma frequência, sem que haja sobreposição de frequências de harmônicos com ordens diferentes [62]. Adicionalmente, é necessário que a medida seja realizada em estado estacionário.

Figura 15. Defasagem entre o potencial senoidal aplicado e a respectiva resposta em corrente.



Fonte: [63]

Na presença do sinal *ac* de baixa amplitude, a carga contida em um dado material ou na interface sólido/eletrólito pode acumular sob a forma de uma capacitância, ou pode fluir através do material ou interface, dando origem a uma resistência elétrica mensurável. Este equilíbrio entre a habilidade de acumular carga ou deixá-la fluir, dá origem a um tempo característico de relaxação, $\tau_0 = RC$, que se manifesta na forma de um máximo na componente imaginária da impedância, à frequência angular $\omega_0 = 1/RC$. Para frequências superiores a ω_0 a impedância é dominada pela capacitância. Varrendo a frequência do sinal *ac*, é possível distinguir processos que apresentem diferentes tempos característicos.

Normalmente as análises de EIE encontradas na literatura utilizam a abordagem de circuitos equivalentes, na qual a resposta de impedância dos fenômenos eletroquímicos pode ser modelada com resistores para simular perdas Ohmicas; capacitores, que simulam

processos de acumulação de cargas; e indutores, que simulam processos adsorptivos.

Na Tabela 1 são apresentados os elementos que usualmente compõem os circuitos equivalentes utilizados para modelar os sistemas eletroquímicos.

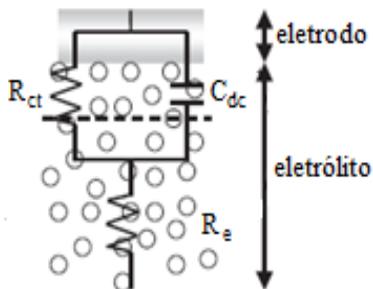
Tabela 1: Elementos de circuito equivalente utilizados em análise de EIE.

Elemento	Parâmetro	Impedância Z
Resistor	R	$Z = R$
Capacitor	C	$X_C = 1/(j\omega C)$
Indutor	L	$X_L = j\omega L$
Warburg	Q	$Z_W = 1/Q(j\omega)^{1/2}$
CPE	Q_0, α_0	$Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)^{\alpha_0}$

Fonte: elaborado pela autora.

Um circuito muito utilizado na literatura é o chamado circuito de Randles simplificado, composto por três componentes elétricos: a resistência do eletrólito, R_e , a capacitância de dupla camada, C_{dc} , e a resistência de transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito, R_{ct} , mostrado na Figura 16.

Figura 16. Representação esquemática de um circuito de Randles simplificado.



Fonte: adaptado de [18]

Neste tipo de circuito, o comportamento da dupla camada elétrica é similar a um capacitor de placas paralelas e o comportamento da

resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução é similar a um resistor, possibilitando uma representação da interface por uma associação em paralelo entre um resistor (R_{ct}) e um capacitor (C_{dc}), devido à contribuição dos processos faradaicos e capacitivos. Uma vez que a corrente que passa na interface eletrodo/solução é conduzida pelos íons em solução, o efeito resistivo da solução sobre a migração dos íons é representado por uma resistência R_e . Este tipo de circuito é dito reativo. Caso a resistência de transferência de carga seja muito alta, toda a corrente passa pelo capacitor de dupla camada e pela resistência do eletrólito, e o circuito é dito bloqueante. Quando temos processos eletroquímicos mais complexos, tais como reações limitadas pela difusão dos íons no eletrólito, o circuito de Randles simplificado não é suficiente para modelar as curvas experimentais. Neste caso específico, este sistema pode ser modelado com o elemento de Warburg, W.

Quando temos um eletrodo rugoso, poroso ou que apresenta diferentes composições, o sistema não apresentará um tempo característico bem definido, pois os elementos ficam distribuídos ao longo da porosidade do material ou ao longo dos diferentes materiais que o eletrodo possa apresentar. Para isto, a adição de um elemento de constante de fase (CPE, do inglês: *constant phase element*) possibilita a modelagem do sistema, o que será tratado com mais detalhes na próxima seção.

2.4.2.1 O elemento de fase constante (CPE)

O comportamento capacitivo de um sistema eletroquímico raramente pode ser descrito por um capacitor ideal. Na maior parte dos sistemas existe uma distribuição de tempos de relaxação ocasionada por heterogeneidades do eletrodo: rugosidade, porosidade, composição não homogênea ou efeitos de borda [64-66]. Esta distribuição dos tempos característicos inviabiliza a utilização de um capacitor ideal para descrever o sistema. Supondo-se uma distribuição de tempos de relaxação normal, a impedância associada ao CPE é dada pela equação:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (9)$$

onde Q é um fator de proporcionalidade com unidade $F s^{(\alpha-1)}$, e o parâmetro α é o expoente do CPE, que descreve a largura da distribuição

de tempos de relaxação. As componentes real e imaginária de Z_{CPE} são dadas por:

$$Z_{real_{CPE}}(\omega) = \frac{\cos\left(\alpha_0 \frac{\pi}{2}\right)}{\omega^{\alpha_0} Q_0} = \frac{a_0}{\omega^{\alpha_0} Q_0} \quad (10)$$

$$-Z_{imag_{CPE}}(\omega) = \frac{\sin\left(\alpha_0 \frac{\pi}{2}\right)}{\omega^{\alpha_0} Q_0} = \frac{b_0}{\omega^{\alpha_0} Q_0} \quad (11)$$

O CPE pode ser considerado uma generalização do capacitor ideal. Nota-se que quando $\alpha_0 = 1$, o que corresponde a um único tempo de relaxação, a impedância se torna puramente imaginária, como no caso do capacitor ideal. Para valores de $\alpha_0 < 1$, parte da impedância capacitiva aparece na parte real. Os valores de α_0 e Q_0 independem da frequência, motivo da denominação elemento de fase constante [67].

2.4.2.2 Representações clássicas de espectros de impedância

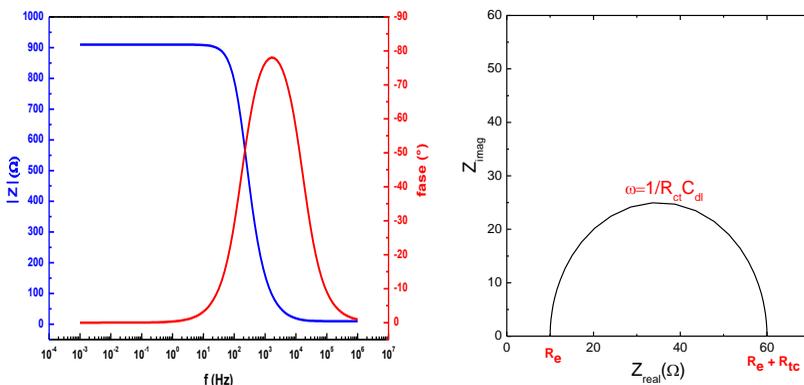
A representação comum para a impedância em sistemas compostos por resistores e capacitores é através de um diagrama de fasores, no qual a impedância apresenta uma componente real (resistiva) e imaginária (capacitiva). As representações mais utilizadas na literatura são os diagramas de Nyquist e de Bode, que são complementares entre si e são baseados em representações de fasores no plano complexo [19].

No diagrama de Bode apresenta-se o módulo da impedância total do sistema e o ângulo de fase φ , em função do logaritmo da frequência, Figura 17a. Esta representação oferece informações pertinentes sobre o sistema eletroquímico em questão, uma vez que o ângulo de defasagem entre o sinal da perturbação e da resposta, em função da frequência, pode ser associado com fenômenos físicos e químicos do sistema. Por exemplo, um ângulo de fase de -90° corresponde a um processo capacitivo no circuito analisado, enquanto um ângulo de fase igual à zero corresponde a um processo puramente resistivo.

No diagrama de Nyquist, representa-se a impedância imaginária no eixo vertical e a impedância real no eixo horizontal, Figura 17b. A principal diferença em relação ao diagrama de Bode é que no diagrama de Nyquist a dependência dos dados com a frequência não é explícita,

devendo ser indicada no gráfico. Observando o diagrama de Nyquist, podemos obter informações sobre a resistência do eletrólito, a existência de transferência de cargas de origem faradáica, difusão de íons, adsorção das espécies químicas na superfície do eletrodo, entre outras.

Figura 17: Diagramas de Bode (a) e de Nyquist (b) para o circuito de Randles da Figura 16.



Fonte: elaborada pela autora.

A impedância total do circuito de Randles simplificado é dada pela equação:

$$Z = R_e + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega C_{dc}} \quad (12)$$

$$Z = R_e + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega C_{dc} R_{ct})^2} - j \frac{\omega C_{dc} R_{ct}^2}{(\omega R_{ct} C_{dc})^2}$$

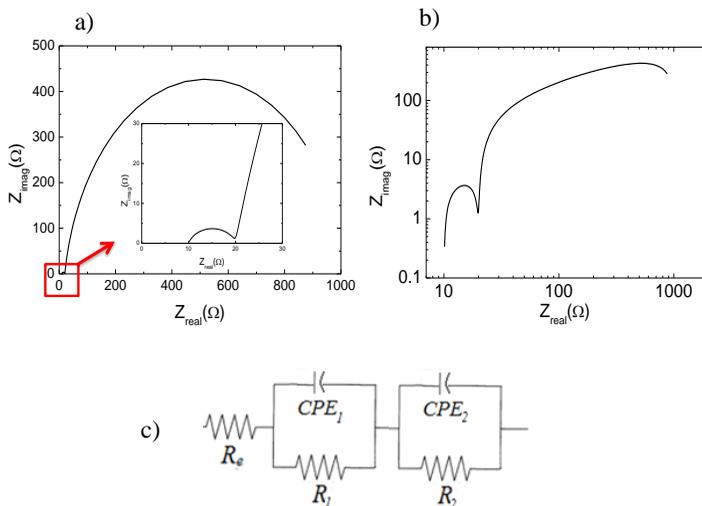
Portanto, quando a frequência tende a valores muito altos, a impedância total do sistema tende ao valor de R_e e a componente imaginária da impedância tende a zero. Por outro lado, quando a frequência tende a zero, a impedância tende ao valor $R_e + R_{ct}$. Neste caso, no diagrama de Bode da Figura 17 observamos dois patamares: um na região de baixas frequências e outro na região de altas frequências. A partir do ponto de inflexão da curva para o módulo da impedância temos a frequência angular característica do sistema ω_0 .

Observando o diagrama de Nyquist da Figura 17, notamos que para frequências muito altas o valor no qual o semicírculo corta o eixo

real é referente à resistência associada ao eletrólito, já para regiões de frequências muito baixas, a curva cruza o eixo real no valor correspondente à soma da resistência do eletrólito com a resistência de transferência de carga. No diagrama de Nyquist obtém-se a frequência característica a partir do ponto correspondente ao máximo da curva.

Neste trabalho, optamos por representar os diagramas de Nyquist em escala logarítmica, enquanto em geral são representados em escala linear. A vantagem se dá em situações em que temos mais de um processo no sistema analisado, com tempos de relaxação diferentes e com resistências de transferências de carga completamente diferentes. A representação em escala linear acaba por camuflar esses processos, enquanto a representação em escala logarítmica possibilita uma visão global de todos os processos que estão ocorrendo no sistema. Além do mais, temos a garantia de minimizar os erros das escolhas de valores para R_e e R_{tc} . Na Figura 18 são mostrados os diagramas de Nyquist nas duas escalas, para uma simulação com dois circuitos RC em série, sendo que os valores utilizados na simulação foram: $R_e = 10\Omega$, $R_1 = 10\Omega$, $Q_1 = 1.0 \times 10^{-5} FS^{0.7}$; $\alpha_1 = 0.8$; $R_2 = 1000\Omega$, $Q_2 = 1.0 \times 10^{-3} FS^{0.8}$; $\alpha_2 = 0.9$.

Figura 18. Representação do diagrama de Nyquist para um sistema com dois circuitos RC em série: a) escala linear, b) escala logarítmica, c) circuito simulado.



Fonte: elaborado pela autora.

2.4.3 Métodos para obtenção quantitativa da capacitância

A EIE é uma técnica que permite o acesso a um grande número de dados sobre o sistema a ser estudado e, juntamente com os modelos de ajustes de circuitos equivalentes, que em sua grande maioria usam o elemento CPE para descrever fenômenos de interface, fornecem informações valiosas sobre processos de interfaces, permissividade entre outros [68]. No entanto, os ajustes utilizados apresentam muitos parâmetros livres, de modo que embora simulem bem os dados experimentais, nem sempre trazem um significado físico ao sistema em questão, tornando o método dependente do uso de modelos que auxiliem a análise dos dados obtidos. Para possibilitar um resultado mais condizente com o sistema trabalhado, é desejável um conhecimento prévio do material e das interfaces existentes no sistema, embora isto nem sempre seja possível.

2.4.3.1 A capacitância efetiva

Uma forma para obtenção da capacitância do sistema eletroquímico através dos dados de impedância, sem a utilização de ajustes, é a utilização da componente imaginária da impedância, denominada capacitância efetiva, definida pela equação:

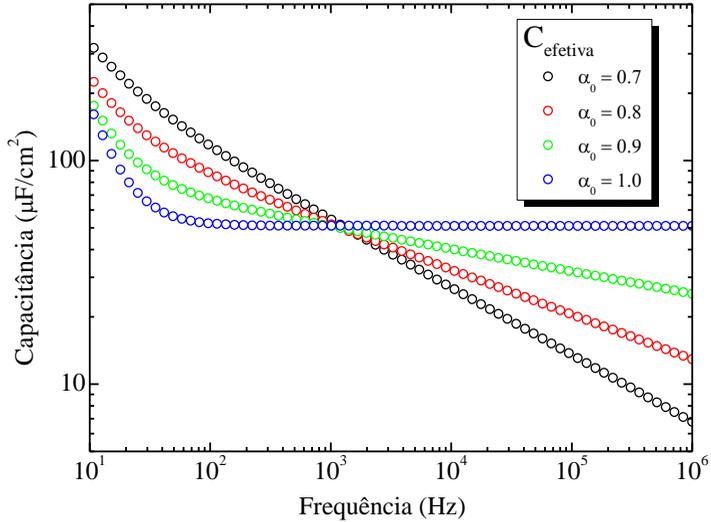
$$C_{eff} = -\frac{1}{\omega Z_{imag}} \quad (13)$$

Para sistemas que podem ser descritos por capacitores ideais, tanto em circuitos bloqueantes ou reativos, a C_{eff} converge para C em altas frequências [67]. No entanto, quando os processos capacitivos apresentam comportamento CPE, isso não mais se verifica, como pode ser constatado na Figura 19, onde foi simulado um circuito de Randles simplificado, com CPE para vários valores de α_0 . Os valores utilizados na simulação foram: $R_e = 20\Omega$, $R_{ct} = 1000\Omega$ e $C_{eff} = 10 \mu F$. O par (Q_0, α_0) foi escolhido de forma a manter-se a capacitância efetiva do sistema constante.

Para sistemas que apresentam comportamento CPE, a relação entre os parâmetros (Q_0, α_0) e um valor de capacitância que caracterize a capacidade de armazenamento de energia do sistema permanece controversa. Vários trabalhos encontrados na literatura consideram Q_0 um descritor da capacitância do sistema quando $0,9 < \alpha_0 < 1$, mas esse

procedimento está equivocado, uma vez que Q_0 sequer possui dimensão de capacitância.

Figura 19. Curvas de capacitância efetiva simuladas com diferentes valores de coeficiente α_0



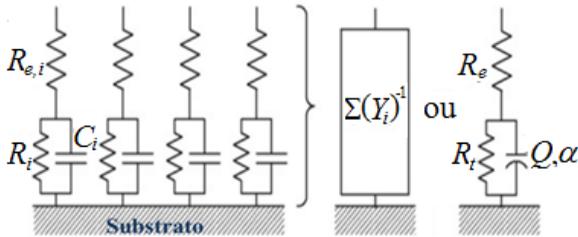
Fonte: elaborado pela autora.

O entendimento atual mais correto mostra que o cálculo da capacitância efetiva do sistema deve levar em consideração a origem da distribuição dos tempos de relaxação. Quando esta se deve a heterogeneidades distribuídas ao longo da interface (distribuição 2D), Brug *et al.* [20] mostraram que a capacitância efetiva do sistema é dada por:

$$C_{2D} = Q_0^{1/\alpha_0} \left(\frac{R_e R_{ct}}{R_e + R_{ct}} \right)^{(1-\alpha_0)/\alpha_0} \quad (14)$$

onde R_e representa uma média global das resistências locais, $R_{e,i}$, do eletrólito e a associação em paralelo de R_{ct} e CPE representa a média global da distribuição bidimensional de R_i 's e C_i 's (Figura 20).

Figura 20. Modelo de distribuição 2D ao longo da superfície de um eletrodo.



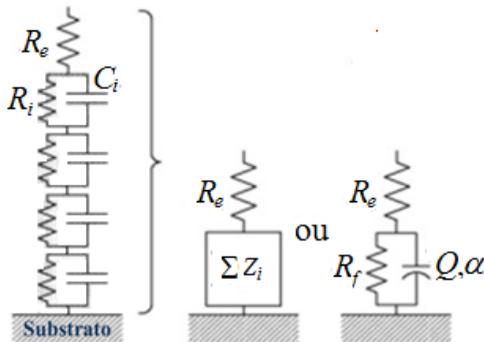
Fonte: adaptado de [67]

Quando a distribuição de tempos de relaxação se deve a heterogeneidades distribuídas ao longo da direção normal à superfície (distribuição 1D), a impedância global do eletrodo envolve a soma de elementos resistivos ao longo de sua profundidade. Neste caso, Hirschhorn *et al.* [67] mostraram que a capacitância efetiva é dada por:

$$C_{1D} = Q_0^{1/\alpha_0} (R_f)^{(1-\alpha_0)/\alpha_0} \quad (15)$$

onde R_f representa a resistência total do material ao longo de sua espessura (Figura 21). Neste caso, uma vez que a distribuição de tempos de relaxação se encontra no interior de uma camada (que é o caso de polímeros, óxidos e sistemas porosos em geral), a resistência do eletrólito não influencia o valor da capacitância efetiva.

Figura 21. Modelo de distribuição de tempos de relaxação 1D.



Fonte: adaptado de [67]

Os cálculos detalhados que levam às equações 14 e 15 estão mostrados nas duas seções que se seguem.

2.4.3.2 Sistemas com distribuição de tempos de relaxação 2D e respectivo modelo para obtenção da capacitância

A Figura 20 representa uma distribuição 2D de tempos de relaxação. A distribuição se dá na direção paralela à superfície do eletrodo, em que temos vários tempos de relaxação, devidos à contribuição de cada circuito RC em paralelo, onde R é a resistência de transferência de cargas e C uma capacitância de dupla camada. Neste caso, a resistência equivalente do circuito, R_{eff} , e a capacitância, C_{2D} , são dadas por:

$$\frac{1}{R_{eff}} = \sum \frac{1}{R_i} \quad C_{2D} = \sum C_i \quad (16)$$

A junção desse sistema como um todo resulta em uma admitância Y_i (recíproco da impedância, $Y = 1/Z$), com o aparecimento de um elemento CPE em paralelo com uma resistência de transferência de carga total, R_t , e ambos em série com a resistência do eletrólito, R_e [67]. Baseados nesta interpretação, Brug *et. al.* [20] desenvolveram um modelo a partir dos dados de CPE, utilizando um circuito como o mostrado na Figura 20 e assumindo uma distribuição normal de tempos de relaxação, obtendo a admitância:

$$Y = \sum_i \left(R_{e,i} + \frac{R_i}{1 + j\omega R_i C_i} \right)^{-1} \quad (17)$$

onde $R_{e,i}$ é a resistência do eletrólito, R_i a resistência de transferência de carga, C_i é a capacitância de dupla camada e ω é a frequência angular do sistema.

As equações para um CPE em um sistema reativo e outro bloqueante, na presença de uma resistência ôhmica, são dadas, respectivamente, pelas equações:

$$(18)$$

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_{ct}}{(j\omega)^{\alpha_0} Q_0 R_{ct}}$$

ou

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{(j\omega)^{\alpha_0} Q_0} \quad (19)$$

De forma que podemos reescrever a equação da admitância em termos do CPE, da seguinte forma:

$$Y = \frac{1}{R_e} \left[1 - \frac{R_{ct}}{R_e + R_{ct}} \left(1 + \frac{R_{ct}}{R_e + R_{ct}} Q_0 (j\omega)^{\alpha_0} \right)^{-1} \right] \quad (20)$$

Escrevendo a equação (20) em função da constante de tempo característica τ_0 , temos:

$$Y = \frac{1}{R_e} \left[1 - \frac{R_{ct}}{R_e + R_{ct}} (1 + (j\omega\tau_0)^{\alpha_0})^{-1} \right] \quad (21)$$

Observando os termos da equação (21), podemos por comparação com os termos do CPE escrever τ_0 como se segue:

$$\tau_0 = \frac{R_{ct}}{R_e + R_{ct}} C_{eff} \quad (22)$$

Comparando as Equações 21 e 22, temos:

$$\tau_0^{\alpha_0} = Q_0 \frac{R_{ct}}{R_e + R_{ct}} = Q_0 \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{-1} \quad (23)$$

Portanto, a capacitância efetiva associada ao CPE é expressa agora com seus coeficientes efetivos, tal como apresentado na equação 14:

$$C_{2D} = Q_0^{1/\alpha_0} \left(\frac{R_e R_t}{R_e + R_t} \right)^{(1-\alpha_0)/\alpha_0}$$

2.4.3.3 Sistemas com distribuição de tempos de relaxação 1D e respectivo modelo para obtenção da capacitância

Na Figura 21 temos circuitos RC associados em série, onde cada circuito individual apresenta uma resistência R_i em paralelo com um capacitor C_i diferente do anterior. Desta maneira, temos uma distribuição de constantes de tempo para cada circuito ao longo da direção perpendicular ao substrato, sendo que, neste caso, a resistência do eletrólito influencia da mesma forma todo o sistema [67]. A resposta total da impedância será uma soma das impedâncias de cada parte. Neste caso o aparecimento do CPE se deve à dispersão dos tempos de relaxação de cada circuito ao longo da profundidade do material. Como a resistência do eletrólito não influencia no aparecimento do CPE, neste tipo de distribuição, podemos obter:

$$Z - R_e = \frac{R_f}{(j\omega)^{\alpha_0} Q R_f} \quad (24)$$

A resistência e capacitância totais do sistema, R_f e C_f , são dadas por:

$$R_f = \sum_i R_i \quad \frac{1}{C_{1D}} = \sum \frac{1}{C_i} \quad (25)$$

Por analogia ao CPE, podemos escrever a equação 24 em termos de τ_0 :

$$Z - R_e = \frac{R_f}{1 + (j\omega\tau_0)^{\alpha_0}} \quad (26)$$

Comparando as equações 24 e 26, temos:

$$\tau_0^{\alpha_0} = (R_f C_{1D})^{\alpha_0} = Q_0 R_f \quad (27)$$

De forma que a capacitância efetiva para uma distribuição 1D de tempos de relaxação, associada ao elemento CPE, resulta na equação 15 apresentada anteriormente:

$$C_{1D} = Q_0^{1/\alpha_0} R_f^{(1-\alpha_0)/\alpha_0}$$

2.4.3.4 Comportamento CPE aparente provocado por efeito de borda

Huang *et al.* [65] mostraram que a distribuição de corrente induzida pelo tamanho finito do eletrodo modifica a resposta impedimétrica do mesmo. O efeito de borda surge na forma de um comportamento CPE em altas frequências, que mascara a capacitância interfacial do eletrodo. Os autores estabelecem uma frequência limite acima da qual os valores de capacitância medidos não devem ser considerados, pois estão influenciados por efeitos de borda:

$$f_{m\acute{a}x} = \frac{\kappa}{2\pi C_{dl} r_0} \quad (28)$$

onde κ é a condutividade da solução, r_0 é o raio do eletrodo e C_{dl} é a capacitância de dupla camada, expressa em F/cm², para um capacitor próximo do ideal. A expressão 28 mostra que é importante trabalhar com banhos de alta condutividade, a fim de expandir o intervalo de frequências onde a capacitância pode ser determinada com precisão. Esta frequência limite pode ser expressa em termos da resistência do eletrólito, R_e [19]:

$$f_{lim} = \frac{1}{8C_0 R_e} \quad (29)$$

Em um gráfico de capacitância em função da frequência, este limite pode ser expresso em termos da capacitância limite:

$$C_{lim} = \frac{1}{8R_e f_{lim}} \quad (30)$$

2.4.3.5 Métodos gráficos

A determinação de valores quantitativos de capacitância para sistemas eletroquímicos que exibem comportamento CPE depende da determinação dos parâmetros R_e , R_{ct} , α_0 e Q_0 , o que requer o uso de um programa de ajuste não linear. Para sistemas mais complexos, com mais de um elemento CPE, o grande número de parâmetros ajustáveis pode levar à obtenção de valores sem qualquer significado físico. Orazem [19] sugere o uso de procedimentos gráficos para encontrar, a partir do espectro experimental de impedância, o valor de α_0 , que passa a ser considerado, no procedimento de ajuste, um parâmetro fixo.

O valor de α_0 pode ser encontrado a partir do comportamento assintótico em altas frequências de $\log Z_{imag}$ em função de $\log f$:

$$-\alpha_0 = \lim_{f \rightarrow \infty} \frac{d \log(-Z_{imag})}{d \log f} \quad (31)$$

No entanto, o limite assintótico nem sempre é mensurável, por uma de três possíveis razões: (i) superposição com outros processos de relaxação; (ii) o limite assintótico está além da janela de frequências disponível; (iii) o comportamento assintótico está mascarado por efeitos de borda.

Para investigar como o expoente α_0 pode ser influenciado pelos fatores listados acima, Córdoba-Torres *et al.* [68] analisaram o comportamento de um expoente efetivo, definido a partir da generalização da equação 31, conforme proposto por Orazem *et al.* [69]:

$$\alpha \equiv \alpha(f) = - \frac{d \log(-Z_{imag})}{d \log f} \quad (32)$$

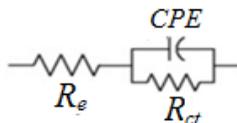
Note que, ao contrário de α_0 , o expoente efetivo α varia com a frequência. Córdoba-Torres *et al.* [68] investigaram o comportamento da função $\alpha(f)$ para um sistema experimental com comportamento CPE, com o propósito de obter o valor assintótico α_0 por extrapolação da curva experimental, a partir do qual os demais elementos do circuito equivalente são determinados.

2.4.3.6 Análise do elemento de fase generalizado (GPE)

Neste trabalho utilizaremos uma nova forma de análise dos espectros de impedância, desenvolvida no LabSiN, chamada de análise *gpe* (do inglês *generalized phase element*). A análise *gpe* estende o conceito de função generalizada para o cálculo de capacitância, gerando uma expressão generalizada $C_{gpe}(f)$. Ela permite a determinação da capacitância do sistema a partir do espectro experimental de impedância, sem a necessidade de ajuste dos dados a um circuito elétrico equivalente, mesmo no caso em que o sistema exibe mais de um elemento CPE, desde que os tempos de relaxação dos diversos processos sejam bem separados em frequência.

A fim de desenvolver o método de análise *gpe* utilizaremos a linha de argumentação de Hsu e Mansfield [70]. Considere um único elemento CPE, que representa a capacidade de um certo material ou interface de acumular carga. O fluxo de carga através desse material ou interface será representado por uma resistência R_{ct} , conectada em paralelo com o CPE. Adicionalmente, uma resistência em série representará a contribuição Ôhmica ao processo (Figura 22).

Figura 22. Circuito elétrico com uma resistência em série com um CPE em paralelo com uma resistência, simulando uma interface eletroquímica.



Fonte: elaborado pela autora.

A impedância equivalente do sistema, em função da frequência angular ω é dada por:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_{ct}}{1 + (j\omega)^{\alpha_0} Q_0 R_{ct}} \quad (33)$$

As componentes real e imaginária são dadas pelas equações:

$$Z_{real}(\omega) = R_e + \frac{R_{ct}(1 + a_0 \omega^{\alpha_0} Q_0 R_{ct})}{1 + 2 a_0 \omega^{\alpha_0} Q_0 R_{ct} + (\omega^{\alpha_0} Q_0 R_{ct})^2} \quad (34a)$$

$$-Z_{imag}(\omega) = \frac{b_0 \omega^{\alpha_0} Q_0 R_t^2}{1 + 2 a_0 \omega^{\alpha_0} Q_0 R_t + (\omega^{\alpha_0} Q_0 R_t)^2} \quad (34b)$$

onde os coeficientes a_0 e b_0 são definidos pelas equações 10 e 11.

A relação entre a capacitância não ideal e a resistência resulta em um pico mensurável na componente imaginária da impedância para uma dada frequência angular característica ω_0 :

$$\omega^{\alpha_0} = \frac{1}{Q_0 R_{ct}} \quad (35)$$

De maneira análoga ao desenvolvimento de Hsu e Mansfield [70], a capacitância do sistema C_0 está relacionada com ω_0 através da equação:

$$\omega_0 = \frac{1}{C_0 R_{ct}} \quad (36)$$

A partir das equações 35 e 36 se obtém a capacitância efetiva do sistema:

$$C_0 = Q_0^{1/\alpha_0} (R_{ct})^{(1-\alpha_0)/\alpha_0} \quad (37)$$

Experimentalmente, os valores de α_0 e R_{ct} são recuperados, respectivamente, a partir do comportamento de alta frequência da componente Z_{imag} e a partir do comportamento de baixa frequência da componente Z_{real} :

$$-\alpha_0 = \frac{d \log(-Z''_{\infty})}{d \log \omega} \quad (38)$$

$$R_{ct} = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z'(\omega) \quad (39)$$

onde Z''_{∞} é definido por:

$$-Z''_{\infty} \equiv \lim_{\omega \rightarrow \infty} [-Z''(\omega)] = \frac{b_0}{\omega^{\alpha_0} Q_0} \quad (40)$$

e Q_0 segue da equação 40:

$$Q_0 = \frac{b_0}{\omega^{\alpha_0}(-Z''_{\infty})} \quad (41)$$

Em outras palavras, para recuperar o valor da capacitância efetiva do sistema a partir de medidas de impedância, é necessário acessar seus limites assintóticos. No entanto, partimos da hipótese de que a capacitância efetiva de um material ou interface, seja ideal ou não, é uma grandeza física constante. Portanto, se uma correção adequada for realizada para o comportamento tipo CPE, como na equação 37, então uma expressão geral para a capacitância como função da frequência angular deveria fornecer valores constantes de capacitância efetiva para $\omega > \omega_0$ e não somente no infinito.

Para chegar à expressão da capacitância como função da frequência, aplicamos o conceito de elemento de fase generalizado $\alpha_{gpe} \equiv \alpha(\omega)$, definido para a faixa completa de frequência [67, 68,69,71]:

$$-\alpha(\omega) = \frac{d \log(-Z_{imag}(\omega))}{d \log \omega} \quad (42)$$

Em seguida, a função generalizada Q é calculada, conforme proposto por Córdoba-Torres *et al.* [68]:

$$Q \equiv Q(\omega) = \frac{\sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{\omega^{\alpha}(-Z_{imag}(\omega))} \quad (43)$$

O conceito de função generalizada é ampliado ainda mais, substituindo os parâmetros constantes da equação 37, ou seja, α_0 , Q_0 e R_{ct} pelos seus correspondentes generalizados, dados pelas equações 38, 39 e 41. Deste modo, obtém-se a expressão generalizada para a capacitância, em função da frequência angular:

$$C_{GPE}(\omega) = Q^{1/\alpha} [Z_{real}(\omega)]^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (44)$$

Esta equação pode ser comparada com as funções generalizadas derivadas a partir das equações 14 e 15:

$$C_{2D}(\omega) = Q^{1/\alpha} \left[\frac{R_e R_{ct}}{R_e + R_{ct}} \right]^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (45)$$

$$C_{1D}(\omega) = Q^{1/\alpha} [R_f]^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (46)$$

No capítulo de Resultados será apresentada uma comparação entre os diferentes métodos de quantificação da capacitância do sistema, de forma a justificar a escolha do método abordado neste trabalho.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Reagentes e Materiais

Neste trabalho utilizou-se como substrato lâminas de vidro recobertas com uma camada de óxido de estanho/índio, ITO (do inglês “*indium tin oxide*”) da marca Delta, com resistência de folha de $10 \Omega/\square$. As lâminas de ITO inicialmente encontram-se em formatos retangulares, com dimensão de 2,5 x 7,5 cm, que são cortadas em quadrados de 1,25 x 1,25 cm. Foi utilizado também um eletrodo de ouro para análise dos diferentes ácidos utilizados neste trabalho. Este eletrodo de ouro possui área circular de $0,03142 \text{ cm}^2$.

Para a síntese dos filmes de PANI foi utilizado o monômero anilina ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$: 93,13 g/mol) da marca Sigma Aldrich, que foi duplamente destilado antes de sua utilização. Como agentes dopantes, foram utilizados os seguintes ácidos: ácido sulfúrico (H_2SO_4 : 98,08 g/mol), ácido clorídrico (HCl : 36,46 g/mol), ácido nítrico (HNO_3 : 63,01 g/mol) e ácido trifluoroacético (TFA: 114,02 g/mol). Também foi utilizado cloreto de sódio (NaCl : 58,44 g/mol) para caracterização do filme de PANI dopado com HNO_3 .

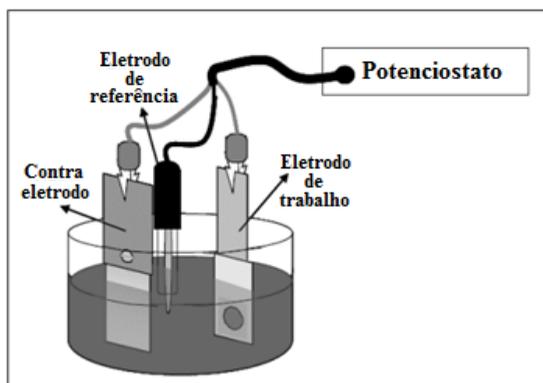
3.2 Célula eletroquímica

Para a preparação e caracterização eletroquímica dos filmes de PANI foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (*working electrode* - WE), sobre o qual ocorre a deposição do material e as semi-reações de interesse (oxidação ou redução), o eletrodo de referência (*reference electrode* - RE), relativo ao qual é medida a diferença de potencial (*ddp*) entre o eletrólito e o eletrodo de trabalho, e o contra-eletrodo (*counter electrode* - CE) onde ocorre a semi-reação que balanceia aquela que ocorre no eletrodo de trabalho. Como eletrodo de trabalho, ora se utilizou o substrato de vidro recoberto com ITO (eletropolimerização), ora o filme de PANI já preparado (voltametrias e EIE). Como eletrodo de referência foi utilizado o calomelano saturado (SCE), que é uma interface mercúrio/cloreto mercurioso, em contato com uma solução saturada de cloreto de potássio em água ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$). O potencial do eletrodo SCE é de 0,242 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode*, SHE). Como contra-eletrodo utilizou-se uma folha de platina

com dimensão de 2,0 x 3,5 cm, uma vez que a área do CE deve ser muito maior que a área do WE, para que não ocorram limitações nas reações de oxirredução. Além disso, a platina foi escolhida por ser inerte na faixa de potenciais utilizados.

O potenciostato da marca AUTOLAB/ECOCHÉMIE modelo PGSTAT302N foi utilizado para medir e controlar a corrente e o potencial sobre o circuito da célula eletroquímica, como mostrado na Figura 23.

Figura 23. Esquema da célula eletroquímica de três eletrodos conectados ao potenciostato.



Fonte:[15]

3.3 Limpeza e montagem dos eletrodos

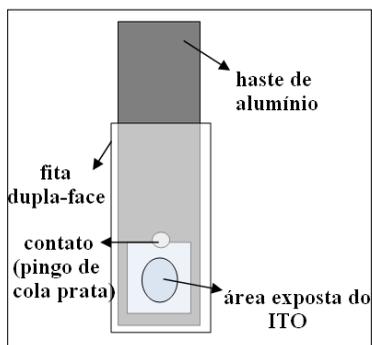
A limpeza adequada dos eletrodos garante o bom funcionamento dos dispositivos, pois afeta a adesão do material depositado sobre o substrato e evita contaminações, além de garantir a reprodutibilidade dos experimentos.

O contra-eletródo de platina foi limpo com água destilada e deionizada (DD), sendo em seguida imerso em uma solução 2:1:1 de água DD, ácido clorídrico e ácido nítrico, respectivamente. Por fim, a platina é enxaguada com água DD. O eletródo de SCE é guardado em uma solução saturada de cloreto de potássio, sendo enxaguado com água DD antes do uso. Os substratos de ITO são limpos com detergente neutro e imersos em água DD, acetona e álcool etílico, nesta ordem,

para limpeza com ultrassom (15 min em cada etapa). Por fim, são enxaguados abundantemente em água DD e secos com jato de N_2 .

Para a confecção dos eletrodos de trabalho, os substratos de ITO limpos foram fixados em hastes de inox de aproximadamente 2 x 12 cm. Para fazer o contato entre a haste e o ITO, utilizou-se cola prata. Delimitou-se a área eletroativa cobrindo a haste e o ITO com uma fita dupla-face (isolante) e deixando exposta apenas uma área circular pré-determinada de $0,28\text{cm}^2$ de ITO (Figura 24). No momento do uso remove-se a película de proteção da fita dupla-face.

Figura 24. Esquema de montagem do eletrodo de trabalho.



Fonte: [76]

3.4 Preparação dos filmes de PANI

Os filmes de PANI foram preparados através de síntese eletroquímica, utilizando como eletrólito soluções aquosas com quatro ácidos diferentes: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 na proporção molar de 0,1M de anilina e 0,5M dos respectivos ácidos, e TFA na proporção 0,5M para 0,2M de anilina. Os filmes foram depositados por dois métodos eletroquímicos diferentes: potenciodinâmico, em que a corrente e o potencial podem variar através de vários ciclos de varredura entre dois valores de potenciais pré-fixados, e o método galvanostático, no qual o potencial é mantido fixo em um valor pré-determinado.

As deposições usando o método potenciodinâmico foram realizadas com 10 ciclos de varreduras no intervalo de potencial de $-0,1$ a $0,9\text{ V}$ (vs SCE), com taxa de varredura de 20 mV s^{-1} e as deposições potenciostáticas foram feitas no potencial de $0,8\text{V}$ (vs SCE), potencial

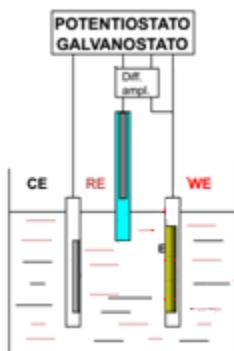
no qual ocorre o processo de oxidação da anilina. As soluções eletrolíticas foram preparadas no mesmo dia da deposição dos filmes. Após a preparação, os filmes foram colocados dentro de um dessecador contendo sílica gel por 1h antes de iniciar a caracterização eletroquímica.

3.5 Caracterização eletroquímica dos filmes de PANI

Os filmes de PANI foram caracterizados usando as técnicas de voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Para as análises de EIE, utilizou-se como eletrodo de trabalho filmes de PANI depositados sobre ITO e como eletrólito solução aquosa contendo os mesmos agentes dopantes utilizados na eletropolimerização. Foi acoplado ao eletrodo de referência um capilar de Luggin (Figura 25), que permite detectar o potencial da solução próximo ao eletrodo de trabalho, diminuindo a perda ôhmica, uma vez que a distância entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho é diminuída, além de que a impedância do capilar é bem menor quando comparada à do eletrodo de referência.

Figura 25. Célula eletroquímica com capilar de Luggin.



Fonte: [72]

A amplitude da onda senoidal aplicada foi de 10 mV, na região de frequência de 40 mHz a 1MHz. Os potenciais dc aplicados foram: -0,05V, 0V, 0,4V, 0,5V, 0,6V e -0,05V. Foi realizada uma voltametria cíclica antes da primeira medida de EIE, para análise do comportamento

eletroativo do eletrodo no intervalo de potencial de 0V a 0,6V, utilizando taxa de varredura de 20 mV/s. Após dois ciclos de voltametria, foi realizada uma cronoamperometria, que consiste em fixar os valores do potencial e medir a corrente em função do tempo. A cronoamperometria foi realizada sob o potencial de análise, por 1 minuto, antes da análise de impedância.

As soluções foram preparadas no mesmo dia das caracterizações. As soluções eletrolíticas utilizadas continham 0,5 M de cada ácido (HCl, H₂SO₄, HNO₃ e TFA), sem a presença do monômero anilina.

3.6 Perfilometria

As medidas de perfilometria foram realizadas para quantificar as espessuras dos filmes. O perfilômetro utilizado foi o Dektak XT da marca Bruker, do Laboratório de Multiusuários do Departamento de Física da UFSC. Para a realização da medida foi feito um pequeno risco na amostra a ser analisada, promovendo um desnível na amostra, de forma que quando a ponta móvel do perfilômetro passa pelo desnível, esta sofre um movimento de deflexão e, com a ajuda de um software, esses valores de altura do desnível são obtidos.

3.7 Caracterização do Eletrodo de Ouro

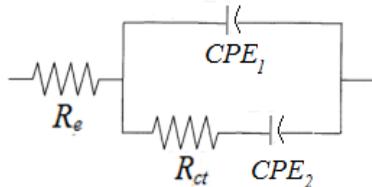
Foram realizadas medidas de EIE utilizando como eletrodo de trabalho um substrato de ouro com geometria circular, com área eletroativa de $0,03142 \text{ cm}^2$, para analisar o comportamento de EIE dos diferentes agentes dopantes isoladamente. Foram utilizadas as mesmas configurações estabelecidas anteriormente para as medidas de EIE em PANI, no entanto não foi realizada cronoamperometria antes das análises, somente 2 ciclos de voltametria cíclica antes das medidas de EIE, em um intervalo de -1 V a 1 V , com uma taxa de varredura de 20 mV/s . Antes da medida de EIE, foi borbulhado gás N₂ no eletrólito por 15 minutos. O eletrodo de ouro foi polido com uma pasta de alumina e lavado com água destilada e deionizada por 5 minutos em banho ultrassônico antes das medidas de EIE.

4 RESULTADOS

4.1 Modelagem capacitiva de circuito elétrico usando aborgadem *gpe*

Apresentaremos aqui uma simulação para exemplificar como a capacitância pode ser quantificada utilizando os métodos mencionados na seção 2.4.3, permitindo comparar os resultados obtidos com cada um deles. Nesta simulação, foi utilizado o circuito equivalente proposto na Figura 26. A diferença em relação ao circuito da Figura 22, é que aqui foi adicionado um novo CPE em série com a resistência de transferência de carga R_{ct} . O primeiro CPE é frequentemente usado na literatura para descrever dupla camada entre um polímero e o eletrólito, enquanto o segundo é frequentemente associado à pseudocapacitância (processos faradaicos) no polímero [13]. Na simulação utilizou-se resistência do eletrólito $R_e = 20 \Omega$; resistência de transferência de carga $R_{ct} = 1500 \Omega$; e os parâmetros dos CPEs $Q_1 = 1.0 \times 10^{-6} F s^{0.8}$; $\alpha_1 = 0.9$; $Q_2 = 3.0 \times 10^{-3} F s^{0.7}$; $\alpha_2 = 0.8$. Estes valores se assemelham aos valores experimentais obtidos neste trabalho.

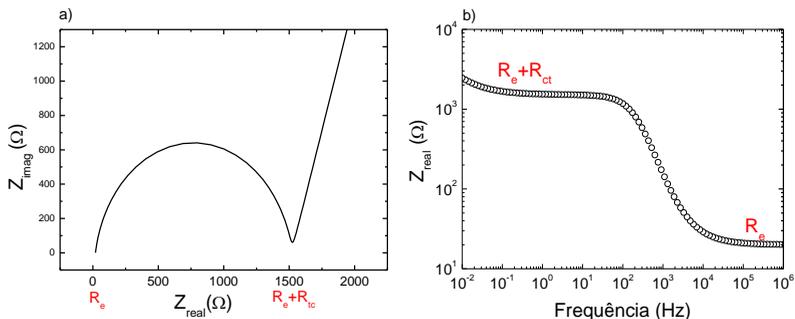
Figura 26. Circuito elétrico com uma resistência em série com um CPE em paralelo com uma resistência em série com outro CPE.



Fonte: elaborado pela autora.

Num experimento, para calcular os valores de capacitância usando as equações para capacitância 2D e 1D, 45 e 46, seria necessário obter os valores de R_e e R_{ct} através do diagrama de Nyquist, mostrado na Figura 27a. Para o cálculo dos valores de C_{GPE} , R_e e R_{ct} experimentais seriam recuperados nos limites de alta e baixas frequências da componente real de Z , Figura 27b. Neste caso, como foi realizada uma simulação, os valores utilizados podem ser facilmente visualizados graficamente. O diagrama de Nyquist mostra um semicírculo achatado em altas frequências, correspondendo a $\alpha_1 = 0,9$ e um comportamento não ideal bloqueante associado a $\alpha_2 = 0,8$ em baixas frequências.

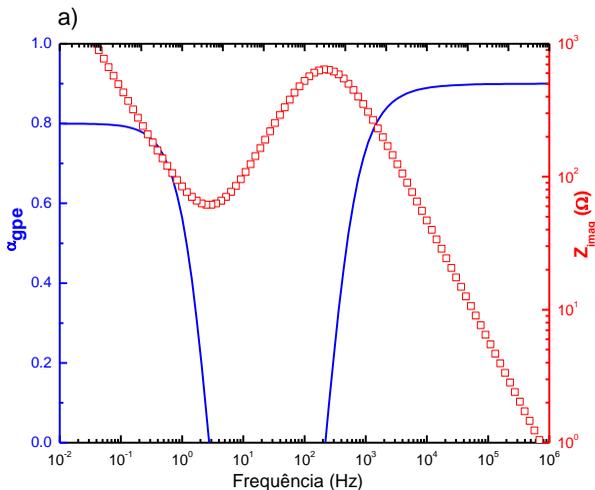
Figura 27. a) diagrama de Nyquist e b) Componente real da impedância em função da frequência utilizando o circuito da Figura 26.

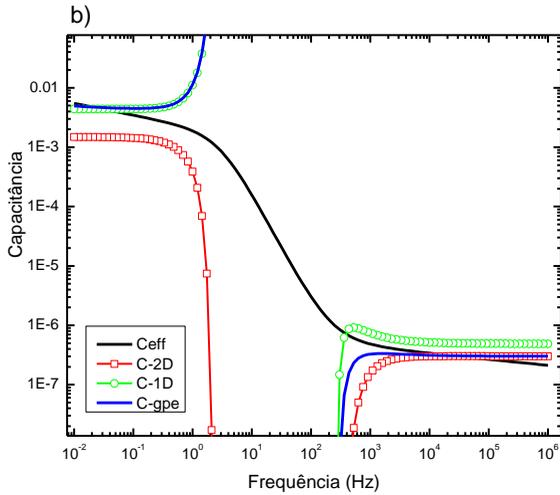


Fonte: elaborado pela autora.

Para a obtenção dos valores do coeficiente α , utiliza-se a derivada da componente imaginária da impedância em função da frequência, qualquer que seja o modelo de distribuição de tempos de relaxação, tal como indicado na equação 42. Na Figura 28a temos os gráficos de α e de Z_{imag} em função da frequência, utilizando os dados da simulação anterior.

Figura 28. a) Coeficiente α e Z_{imag} em função da frequência e b) a capacitância calculada a partir de quatro diferentes métodos, utilizando o circuito da Figura 26.





Fonte: elaborado pela autora.

Na Figura 28a somente valores positivos de α são mostrados, pois valores negativos resultam em valores divergentes para a capacitância generalizada, conforme se pode observar na Figura 28b. Nota-se que, ao invés de um patamar, C_{eff} apresenta uma dispersão em frequência, associada ao comportamento tipo CPE, enquanto as outras funções generalizadas para capacitância exibem patamares em intervalos de frequência nos quais a resposta impedimétrica é predominantemente capacitiva.

No caso do patamar de altas frequências, que neste exemplo está relacionado com a capacitância de dupla camada, as funções $C_{GPE}(\omega)$ e $C_{2D}(\omega)$ concordam entre si e convergem para o valor esperado da dupla camada, $0,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, apesar de que $C_{gpe}(\omega)$ apresenta convergência mais rápida. A função $C_{1D}(\omega)$, por outro lado, converge para um valor 63% mais alto. Hirschorn *et al.* [67] já haviam alertado para valores superestimados de capacitância de dupla camada utilizando a equação 15 (e sua versão generalizada, equação 46).

Os resultados obtidos para o patamar de baixa frequência mostram uma tendência oposta: $C_{GPE}(\omega)$ concorda com $C_{1D}(\omega)$, apresentando valores que são, respectivamente, 3% e 0.2% mais altos que o valor $4,4 \text{ mF}/\text{cm}^2$ fornecido pela equação 15, enquanto $C_{2D}(\omega)$ atinge somente 34% deste valor. Hirschorn *et al.* [67] observaram igualmente que a pseudocapacitância calculada pela equação 14 (ou a forma generalizada 45) estava subestimada.

Pode-se observar, portanto, que $C_{GPE}(\omega)$ fornece valores corretos tanto para CPEs associados com dupla camada, quanto associados com pseudocapacitâncias, enquanto as duas outras funções generalizadas levaram a valores equivocados. É importante, também, notar que $C_{eff}(\omega)$, apesar de ineficiente em fornecer o valor exato de capacitância no caso de um comportamento CPE, ao menos serve como indicador de qual a função generalizada correta deve ser adotada, em cada caso.

Aos resultados apresentados neste trabalho, será utilizado o $C_{GPE}(\omega)$ e, como nosso sistema possui características de distribuição 1D, será subtraído o valor de R_e :

$$C_{GPE}(\omega) = Q^{1/\alpha} [Z_{real}(\omega) - R_e]^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (47)$$

4.2 Eletrossíntese dos filmes de polianilina

Inicialmente os filmes de PANI foram crescidos pelo método potenciodinâmico, com os diferentes agentes dopantes, com a finalidade de entender os processos cinéticos da eletropolimerização da anilina. Posteriormente foi selecionado o potencial de 0,8V vs SCE para o crescimento dos filmes usando o método potenciostático.

4.2.1 Eletropolimerização: Método potenciodinâmico

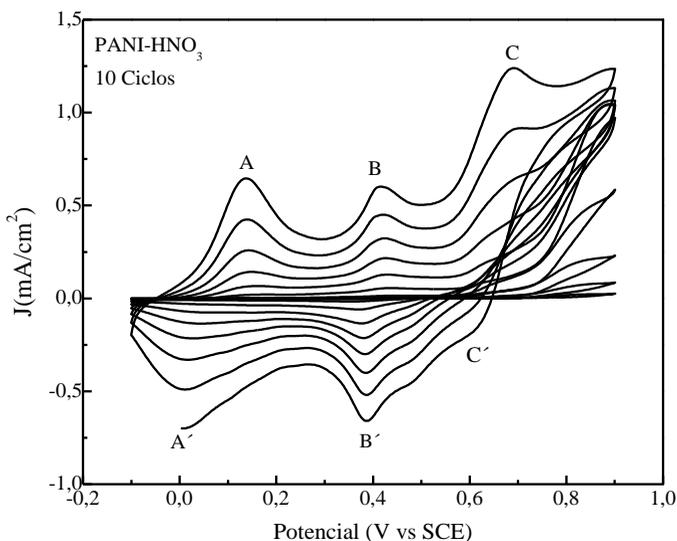
A eletropolimerização usando o método potenciodinâmico consiste em sucessivas varreduras em um intervalo de potencial pré-fixado, observando-se a resposta eletroquímica do eletrodo através das posições dos picos redox e da intensidade de corrente.

Os agentes dopantes utilizados para a dopagem dos filmes de PANI foram os ácidos: sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3), clorídrico (HCl) e trifluoracético ($C_2HF_3O_2$). Escolheu-se trabalhar em meio ácido para promover a dopagem do PANI por protonação. Foi utilizada a seguinte abreviação para os filmes de PANI dopados: PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI- HNO_3 e PANI-TFA, respectivamente. Para a eletrodeposição dos filmes foram utilizadas soluções aquosas contendo 0,1 M de anilina para 0,5 M de ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico. Para o ácido trifluoracético, foi utilizado 0,5 M do ácido em questão e 0,2 M de anilina.

As deposições realizadas através do método potenciodinâmico possuem comportamento muito semelhante para todos os agentes

dopantes utilizados, diferenciando-se essencialmente em intensidade de corrente. Desta forma, na Figura 29 são apresentados os voltamogramas distintos somente para o filme de PANI preparado com o ácido HNO_3 . O filme foi depositado através de 10 ciclos de varredura do potencial, de -0,1 V a 0,9 V. Foram observados os picos referentes às transições entre os estados da PANI, promovidas por reações de oxidação/redução da cadeia. Os picos A e A' do voltamograma correspondem, respectivamente, à transição leucoesmeraldina/esmeraldina; C e C' correspondem à transição esmeraldina/ernigranilina; os picos intermediários B e B' estão provavelmente relacionados à degradação da PANI pela formação de produtos intermediários, tais como benzoquinonas e hidroquinonas.

Figura 29. Curvas de deposição dos filmes de PANI dopado com HNO_3 , usando o método potenciodinâmico.

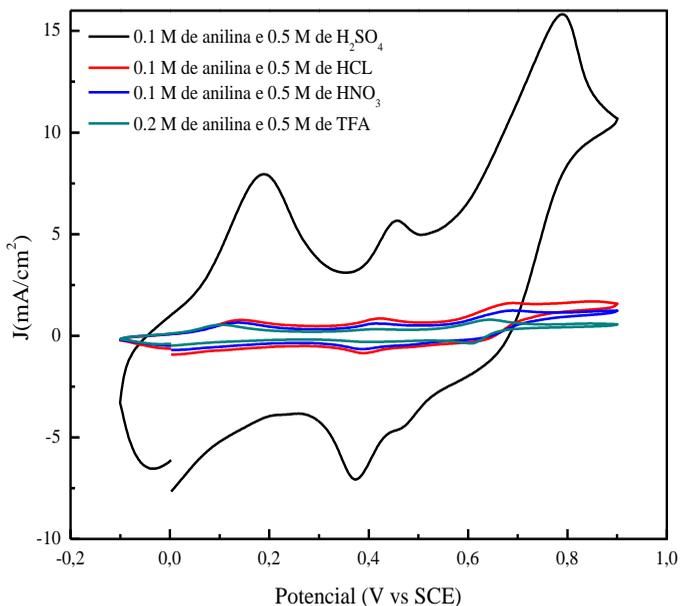


Pode-se perceber que a cada ciclo de varredura mostrado na Figura 29, a intensidade de corrente aumenta, indicando o crescimento do filme depositado sobre o substrato a cada ciclo de varredura. Para os primeiros ciclos observou-se que o potencial a partir do qual há um aumento significativo da corrente é de 0,8 V vs SCE, a partir do qual os monômeros na solução começam a ser oxidados e a formar cátions radicais, dando início ao processo de polimerização, o que está de acordo com o trabalho realizado por Luana L. Mattos [15]. Desta forma,

foi escolhido este potencial para realizar a deposição do filme usando o método potenciostático.

Para o décimo ciclo de varredura dos filmes de PANI dopados com os ânions H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e TFA podem ser observadas diferenças nas intensidades da corrente em cada caso, Figura 30. Pode-se notar que os picos referentes às transições redox da PANI estão presentes para todos os filmes, no entanto percebe-se uma diferença significativa na intensidade de corrente para o filme de $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4$, chegando a alcançar valores aproximadamente 10 vezes maiores quando comparado aos demais ácidos. No caso do filme de PANI-TFA , a intensidade de corrente observada foi a menor dentre todos os demais. As intensidades de corrente para os filmes de PANI-HCl e PANI-HNO_3 ficaram bem próximas, sendo a do filme de PANI-HNO_3 ligeiramente maior.

Figura 30. Décimo ciclo de deposição para os filmes de PANI com seus respectivos agentes dopantes.



Uma possível explicação para este comportamento foi proposto no trabalho desenvolvido por Luana L. Mattos [15], onde se observou que o processo de polimerização/crescimento do filme sofre influência do ácido utilizado, sendo relativamente mais rápido na presença do

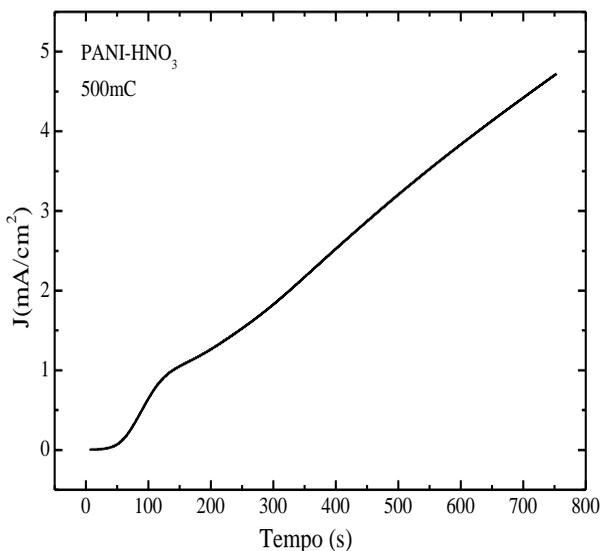
ácido sulfúrico do que na presença dos ácidos clorídrico e nítrico. A razão deste comportamento foi atribuída ao fato do ânion SO_4^{2-} ser duplamente ionizado, enquanto os ânions Cl^- e NO_3^- são monovalentes, e, portanto, pode neutralizar mais unidades monoméricas do que os demais.

4.2.2 Eletropolimerização: Método potencioestático

No método potencioestático, o potencial é mantido fixo e a corrente pode variar livremente. A vantagem de usar este método ao invés do método potenciodinâmico, é a possibilidade de realizar um controle adequado da quantidade de carga depositada.

Na Figura 31, é apresentada a curva de deposição potencioestática para o filme PANI- HNO_3 , obtida no potencial de 0,8 V vs SCE.

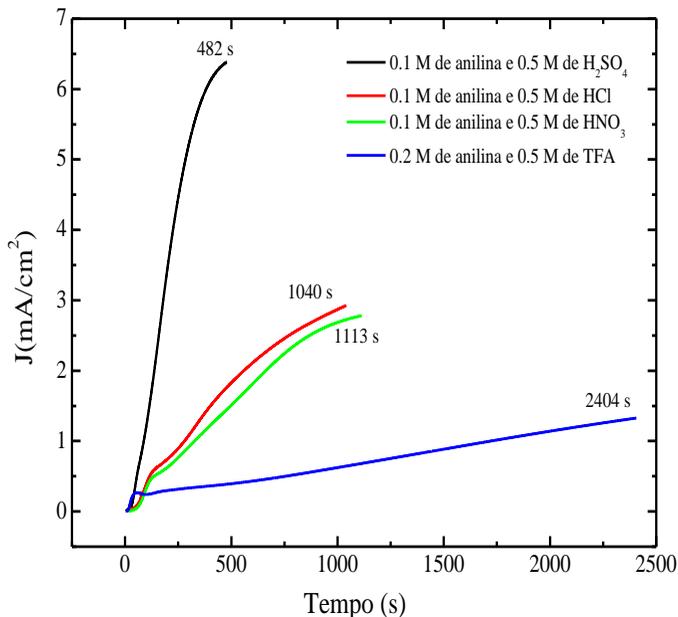
Figura 31. Curva de deposição potencioestática para o filme PANI- HNO_3 .



Nota-se na Figura 31 que, nos primeiros segundos de deposição o comportamento da curva é diferenciado. A região da curva referente aos primeiros segundos de deposição está relacionada a processos de oxidação dos monômeros e formação da cadeia polimérica, com subsequente deposição no substrato. Após esse período, observamos um crescimento constante do filme.

Na Figura 32 podemos comparar as deposições potenciostáticas dos filmes de PANI com seus respectivos dopantes. Novamente o filme PANI-H₂SO₄ foi o que apresentou comportamento mais diferenciado em relação aos demais, visto que o tempo para que este alcançasse o valor de carga de deposição estabelecida (500 mC) foi muito menor. Este comportamento pode estar relacionado com a alta mobilidade do ânion SO₄²⁻ e com o fato deste ser duplamente ionizado. Para PANI-TFA, observa-se que o tempo para a deposição foi o maior dentre todos os ácidos, apesar da presença do dobro de concentração de anilina. No trabalho de Luana L. Mattos [15], interpretou-se que esta demora pode estar relacionada à baixa mobilidade do ânion trifluoracetato, dado o seu grande tamanho, afetando a cinética de deposição deste filme. Para os filmes PANI-HCl e PANI-HNO₃ novamente se observa um comportamento similar, sendo que para o filme PANI-HCl o tempo de deposição foi mais rápido, possivelmente devido à alta simetria do ânion e por ele ser pequeno, facilitando sua mobilidade.

Figura 32. Curva de deposição potenciostática para os filmes de PANI com diferentes dopantes.



Os resultados apresentados mostraram coerência com os dados obtidos no trabalho realizado por Luana L. Mattos [15], com filmes preparados sob as mesmas condições e métodos. Observou-se, também, que as diferenças nas curvas de deposição potenciodinâmica e potenciostática para os diferentes filmes, estão associadas com as diferentes mobilidades e tamanhos dos ânions dopantes.

4.3 Perfilometria

Para a realização da medida, foi feito um risco vertical na superfície da amostra e, em seguida, foi realizada uma varredura no sentido horizontal da amostra. As medidas foram feitas em duas regiões distintas da amostra. A Tabela 2 apresenta os valores de espessura estimados para os diferentes filmes depositados, com carga de 500 mC cada. Os valores apresentados correspondem à média aritmética dos valores referentes às duas varreduras, e o erro associado corresponde ao desvio médio dos valores medidos.

Tabela 2. Espessura dos diferentes filmes de PANI, com 500 mC de carga depositada.

Filmes	Espessura (μm)
PANI-HNO ₃	22.1 \pm 0.1
PANI-HCl	19.4 \pm 0.1
PANI- H ₂ SO ₄	15.8 \pm 0.6
PANI-TFA	15.0 \pm 0.7

O filme que apresentou maior espessura foi PANI-HNO₃, seguido de PANI-HCl. Os filmes de PANI-H₂SO₄ e PANI-TFA apresentaram valores muito próximos entre si.

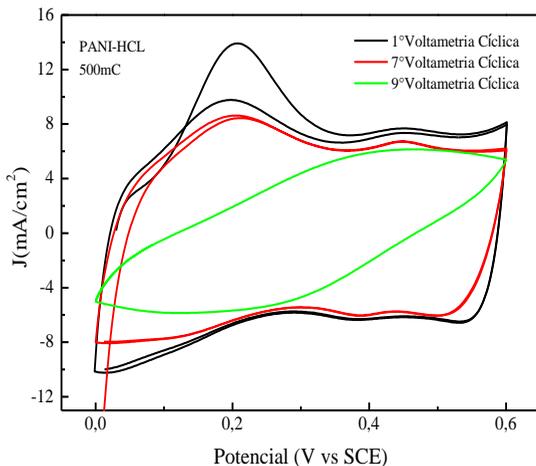
4.4 Caracterização dos filmes de PANI por espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando análise *gpe*

4.4.1 Influência da voltametria cíclica nos dados de capacitância obtidos através das medidas de EIE

Inicialmente realizou-se a caracterização dos filmes de PANI preparados pelo método potenciostático, utilizando a técnica de voltametria cíclica. Luana L. Mattos [15] havia verificado que,

realizando voltametria cíclica em um intervalo de potencial de $-0,2$ V a $0,8$ V vs SCE, os eletrodos começavam a sofrer degradação. Baseado nisso, decidiu-se limitar a voltametria cíclica a um intervalo de 0 V a $0,6$ V vs SCE. Antes de cada medida de EIE sob um potencial dc, realizaram-se duas voltametrias cíclicas, seguida de uma cronoamperometria e, por fim, uma medida de impedância. Contudo, após sucessivos ciclos de medida de EIE com esta sistemática, ainda observou-se perda de material, conforme se verifica na Figura 33, pela diminuição gradativa dos picos de oxidação e diminuição da densidade de corrente. Desta forma, a sistemática para as medidas de EIE foram alteradas: uma voltametria cíclica foi realizada antes da medida de EIE, para análise do comportamento eletroativo do eletrodo, no intervalo de potencial de $0,0$ V a $0,6$ V, utilizando taxa de varredura de 20 mV/s, seguida das medidas de cronoamperometria e EIE para diferentes valores de potencial dc, iniciando no potencial mais catódico ($V = -0,05$ V/SCE). Os potenciais dc aplicados foram, na sequência: $-0,05$ V; 0 V; $0,2$ V; $0,4$ V; $0,5$ V; $0,6$ V, e novamente em $-0,05$ V. Ao final das medidas de EIE, uma nova voltametria foi realizada, para verificar se o eletrodo sofreu perda de material.

Figura 33. Voltamograma cíclico do eletrodo de PANI-HCl, imerso em $0,5$ M de HCl.

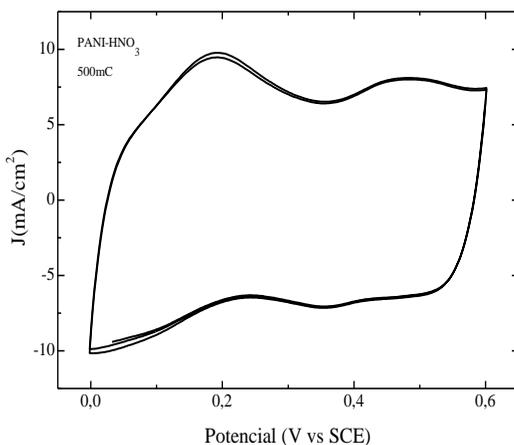


4.4.2 Determinação da capacitância *gpe* para filmes PANI-HNO₃ com 500 mC de carga depositada

O comportamento capacitivo dos filmes de PANI com diferentes agentes dopantes apresentam as mesmas características gerais, as quais serão apresentadas e analisadas de forma detalhada para o filme de PANI-HNO₃. Em seguida os demais resultados serão apresentados em bloco.

A voltametria cíclica para o filme de PANI-HNO₃ está apresentada na Figura 34. Os potenciais em que a PANI apresenta maior condutividade compreendem o intervalo de 0,2V a 0,6V. O voltamograma apresenta um formato retangular, evidenciando o comportamento predominantemente capacitivo da PANI. Além disso, observam-se os picos das reações redox característicos da PANI, que contribuem para a pseudocapacitância, apesar de pouco evidentes, já que no intervalo de 0,0 a 0,6V a PANI se encontra no estado de maior condutividade. O pico de oxidação observado em 0,2V possui a maior densidade de corrente e se refere ao processo de transição do estado leucoesmeraldina para esmeraldina. A transição esmeraldina/pernigranilina não é acessada no intervalo de potencial investigado.

Figura 34. Voltamograma do filme de PANI-HNO₃, com 500 mC de carga depositada.



A variação na condutividade da PANI em função do potencial aplicado pode ser melhor observada no diagrama de Nyquist da Figura 35, onde se observa que a resistência de transferência de carga do filme

alcança os maiores valores para os potenciais negativos da PANI, onde o filme se encontra no seu estado isolante. Na segunda medida de EIE em $V = -0,05$ V, podemos observar que o valor da resistência de transferência de carga aumenta cerca de 50% em relação à primeira medida, mostrando a baixa reversibilidade do material neste potencial.

Quando o potencial se aproxima da região de maior condutividade, a resistência de transferência de carga diminui até atingir seu mínimo no potencial de 0,2 V. Vale lembrar que neste potencial, o voltamograma atinge o maior valor de densidade de corrente, referente à transição leucoesmeraldina/esmeraldina. Para potenciais mais anódicos, a resistência de transferência de carga volta a aumentar. Na ampliação da região de baixa impedância, Figura 36, observa-se também que para altas frequências os valores de impedância real convergem para o mesmo valor, correspondente à resistência do eletrólito. Selecionou-se o menor desses valores para representar a resistência do eletrólito a ser utilizado no cálculo de C_{gpe} .

Figura 35 Diagrama de Nyquist modificado para o filme de PANI-HNO₃ com 500 mC de carga.

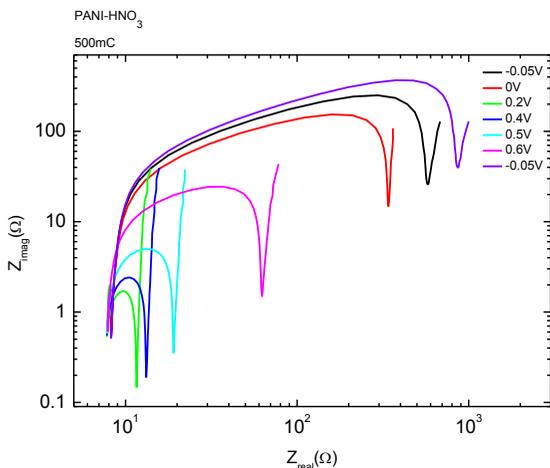
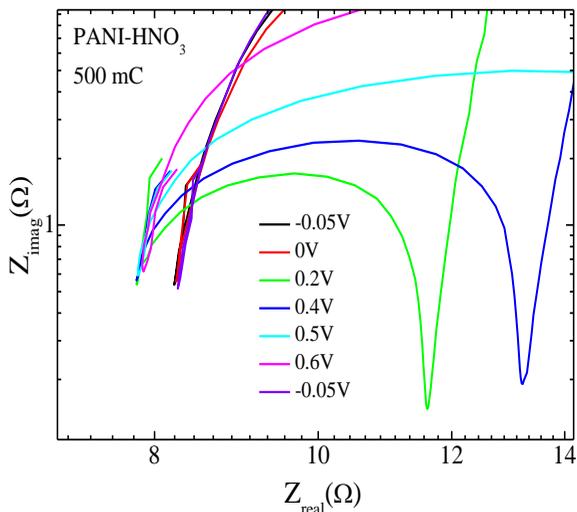


Figura 36. Ampliação do diagrama de Nyquist modificado na região de altas frequências.

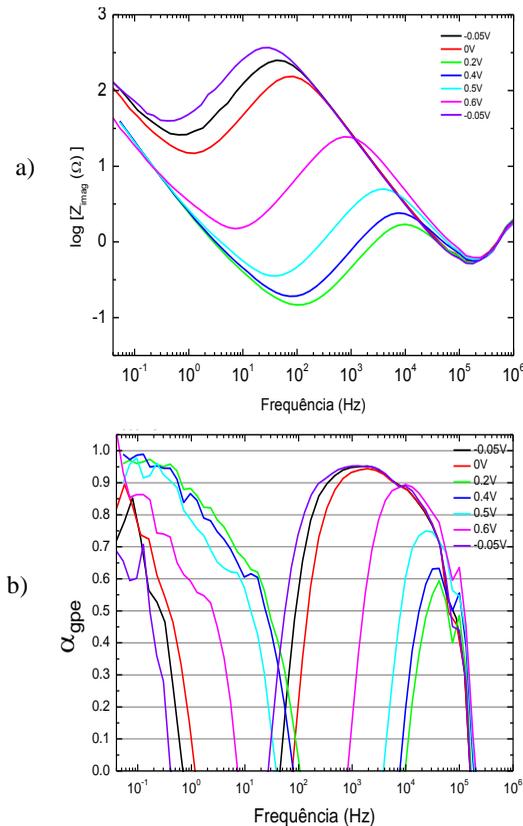


Na Figura 37a observa-se a evolução da parte imaginária da impedância em função da frequência para o filme de PANI-HNO₃. Verifica-se que todas as curvas apresentam um máximo que caracteriza f_0 , isto é, a frequência característica do sistema. Para $f > f_0$ observa-se um comportamento assintótico que marca a região em frequência onde a resposta impedimétrica do sistema é capacitiva. Observa-se que f_0 se desloca para frequências mais altas à medida que a PANI se torna mais condutiva, o que está de acordo com a relação $f = \frac{1}{2\pi R_{ct} C_{dl}}$, supondo-se C_{dl} constante. Além disso, observa-se em baixas frequências a presença de um segundo braço assintótico indicativo de um segundo processo capacitivo.

A partir da Figura 37a, calcula-se o elemento de fase generalizado $\alpha \equiv \alpha_{gpe}(f)$, que é mostrado na Figura 37b, para todos os potenciais medidos. Observam-se dois valores de α diferentes para a região de altas e baixas frequências para cada potencial. Esses valores de α descrevem diferentes processos que estão ocorrendo no filme de PANI e que estão bem separados na escala de frequências. Nota-se que, na região de altas frequências, todas as curvas colapsam e α cai bruscamente: trata-se do comportamento CPE aparente provocado pelo efeito de borda mencionado na seção 2.4.3.4. Por outro lado, o α

também tende a zero quando $f = f_0$, por sua própria definição. Na faixa de frequências entre f_0 e f_{lim} observa-se que α tende a um valor máximo. No entanto, se a faixa de frequências entre f_0 e f_{lim} for muito estreita, o α é truncado pelo limite imposto pelo tamanho finito do eletrodo. No entanto, isso não significa que o valor real de α_0 nessa região de frequência seja tão baixo. Na figura, nota-se que isso ocorre para as curvas obtidas entre 0,2 V e 0,6 V. Para as curvas obtidas para -0,05 V e 0,0 V o α aparenta ter atingido seu valor assintótico, que para este processo de relaxação está em torno de 0,95. Vale lembrar que em processos capacitivos ideais o valor de α deveria corresponder a 1, o valor máximo que α_0 pode alcançar.

Figura 37. a) comportamento da componente imaginária da impedância em função da frequência para diferentes potenciais b) Evolução do parâmetro α_{gpe} com a variação do potencial.



No segundo processo de relaxação, observado em baixas frequências, a situação se inverte. No estado mais condutivo da PANI, o valor de α está mais próximo de seu valor de saturação, enquanto que no estado mais resistivo esse processo de convergência aparenta ser mais lento, não alcançando o valor máximo pela limitação da janela de frequências analisada.

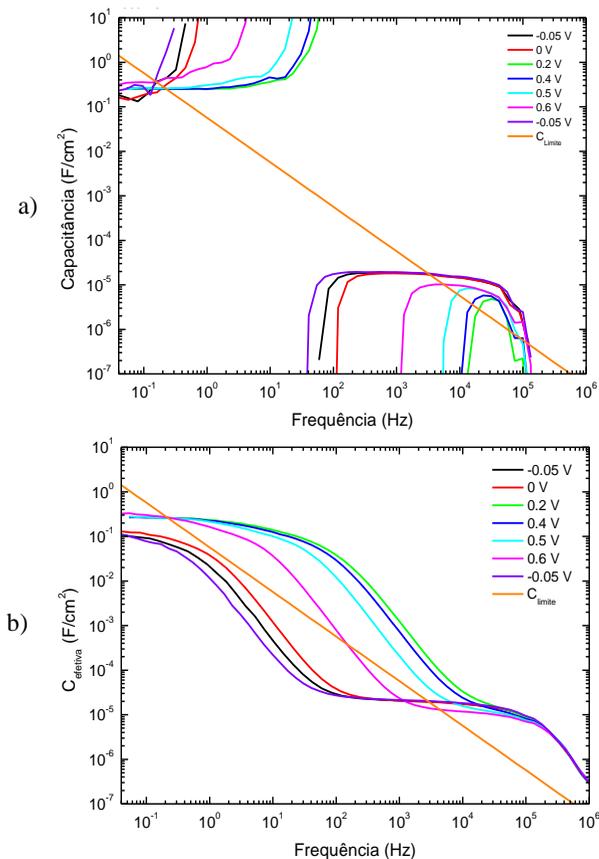
Vê-se, portanto, que a análise de α em uma grande faixa de frequências é muito importante no sentido de informar sobre o número e a natureza dos processos de relaxação que ocorrem no eletrodo (desde que estes possuam tempos característicos diferentes), bem como sua evolução com o potencial.

A partir das curvas de $\alpha(f)$ obtém-se, finalmente, as curvas para C_{gpe} , que são mostradas na Figura 38a. Em cada potencial, C_{gpe} se caracteriza pela presença de dois patamares bem definidos, que ocorrem nas faixas de frequência onde a resposta do sistema é capacitiva. A título de comparação, as curvas de C_{eff} são mostradas na Figura 38b, onde, ao invés de patamares claramente definidos, observa-se um aumento gradativo da capacitância, à medida que a frequência diminui, o que caracteriza a dispersão em frequência típica do comportamento CPE. A curva laranja presente nos dois gráficos delimita a faixa de frequência abaixo da qual os valores de capacitância não estão mascarados por efeitos de borda. Nota-se que os valores para os potenciais 0,2 V, 0,4 V e 0,5 V antes e depois do limite de capacitância são praticamente os mesmos, o que sugere que para altas frequências o valor do f_{lim} está superestimado para eletrodos de PANI. De fato, a expressão para f_{lim} foi formulada para um eletrodo plano ideal sem elementos distribuídos em profundidade, o que não é o caso da PANI. Assim, sendo, a curva f_{lim} será considerada apenas qualitativamente.

O comportamento dos patamares capacitivos C_{gpe} em função do potencial dc (Figura 38a) mostra um padrão que se repetirá para os demais eletrólitos: para os potenciais onde a PANI é mais resistiva ($-0,05 \text{ V} < V_{DC} < 0,0 \text{ V}$), o patamar observado em altas frequências, de agora em diante denominado C_{hf} , fica bem definido, de forma que o valor de capacitância pode ser determinado com boa precisão. Já o patamar em baixas frequências, C_{lf} , ainda não foi alcançado, de forma que os valores de capacitância medidos podem estar superestimados. Nos potenciais onde a PANI é mais condutiva ($0,2 \text{ V} < V_{DC} < 0,5 \text{ V}$), o patamar de C_{lf} se torna mais evidente e sua quantificação, por isso, mais

precisa. Para os estados mais condutivos, o valor de C_{hf} nem sempre pôde ser quantificado, pelo fato do patamar não estar bem definido.

Figura 38. Curvas de capacitância a) capacitância obtida pelo método C_{gpe} e b) capacitância obtida pelo método de C_{eff} .



Outra característica útil das curvas de C_{gpe} é que o ponto em frequência onde os patamares de C_{hf} (do lado de baixa frequência) são truncados corresponde aproximadamente à frequência característica do processo, f_0 . Ou seja, quando se comparam curvas C_{gpe} com valores de capacitância semelhantes, o limite de frequência inferior do patamar capacitivo fornece informações sobre a resistividade do filme: quanto mais recuado em frequência, mais resistivo é o filme.

No que segue, as regiões de C_{hf} e C_{lf} serão analisadas em separado, mas confrontando as diferenças observadas nos quatro tipos de PANI/eletrólito investigados, com o objetivo de determinar a sua origem.

4.4.3 Capacitância referente à região de altas frequências

Com o intuito de compreender e identificar a origem dos dois processos capacitivos observados na Figura 38a, investigou-se a evolução destas capacitâncias com o aumento da espessura do filme, para os diferentes eletrólitos, assim como para substratos diferentes. Abordaremos inicialmente a região referente a altas frequências para filmes de PANI-HNO₃, PANI-TFA, PANI-H₂SO₄ e PANI-HCl de diferentes espessuras.

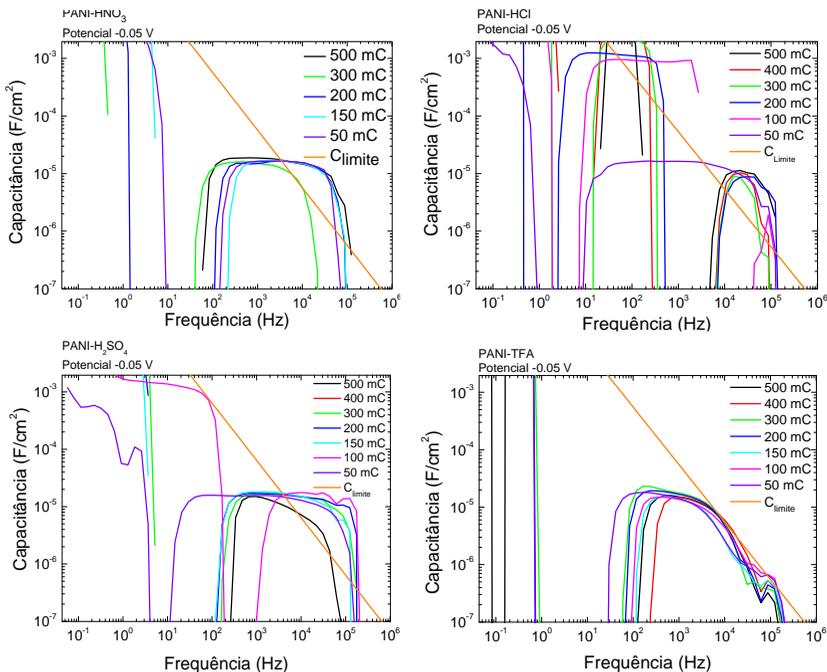
4.4.3.1 Capacitância da região de altas frequências com o aumento da espessura do filme

Por questões práticas, o controle da espessura dos filmes foi realizado em termos da carga nominal registrada durante a eletropolimerização e assim serão referenciadas. Para os filmes de PANI-TFA e PANI-H₂SO₄ as espessuras investigadas correspondem às seguintes cargas: 50, 150, 200, 300, 400 e 500 mC. Para os filmes de PANI-HNO₃: 50, 150, 200, 300 e 500 mC; para PANI-HCl: 100, 200, 300, 400 e 500 mC.

As medidas de EIE foram realizadas varrendo o potencial seguindo a ordem indicada na seção experimental. Na Figura 39 mostram-se os patamares C_{hf} obtidos em $V = -0,05$ V, ou seja, na condição em que este é mais bem definido, para as diferentes espessuras de filme. PANI-HNO₃ e PANI-TFA exibem os comportamentos mais regulares. A comparação entre ambos mostra que o efeito de borda, responsável pelo colapso das curvas em altas frequências, depende também da natureza do íon, sendo mais acentuado para o ânion TFA. Não é possível concluir se tal diferença de comportamento se deve ao maior tamanho do íon, sua menor mobilidade ou maior eletronegatividade. As medidas em PANI-H₂SO₄ também mostram patamares C_{hf} bem definidos, exceção feita ao filme mais espesso. Já as medidas em PANI-HCl mostram um comportamento mais complexo: o surgimento de um patamar de capacitância intermediário, que será tratado em maior detalhe na Seção 4.3.5, desloca o patamar C_{hf} para frequências superiores a 10 kHz, muito próximo da região afetada pelo

efeito de borda, o que compromete a definição do patamar. Finalmente, vale notar que devido à alta resistividade dos filmes de 50 mC para PANI-H₂SO₄ e PANI-HCl, os respectivos patamares C_{hf} ficaram muito bem definidos.

Figura 39. Gráficos de capacitância *gpe* para regiões de altas frequências para os filmes de PANI-HNO₃, PANI-TFA, PANI-H₂SO₄ e PANI-HCl com diferentes espessuras, para $V=-0,05V$ vsSCE.



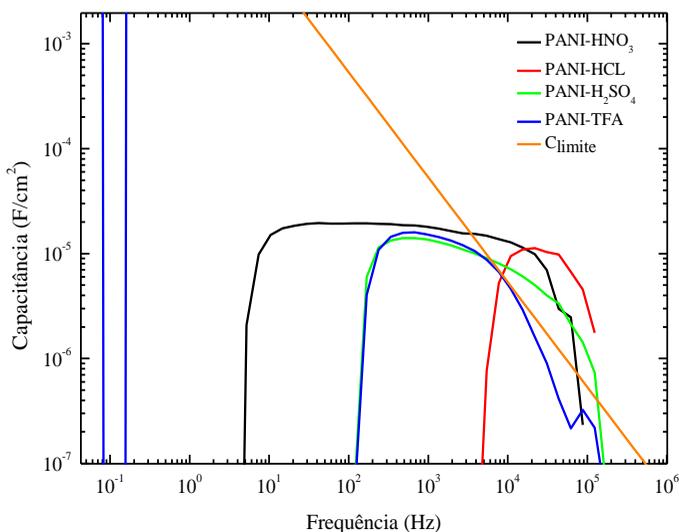
4.4.3.2 Capacitância da região de altas frequências em diferentes eletrólitos

A Figura 40 mostra as medidas de EIE para os filmes com 500 mC de carga depositada para os filmes de PANI-HNO₃, PANI-HCl, PANI-H₂SO₄ e PANI-TFA, imersos em solução de 0,5M dos respectivos ácidos para observar a influência dos diferentes ânions nos valores de C_{hf} .

Embora o comportamento dinâmico de C_{hf} seja muito diferente para os diferentes eletrólitos, o valor de capacitância dos diferentes filmes não apresentou alteração significativa com o aumento de

espessura, apesar do grande intervalo investigado (Figura 39). Conclui-se, portanto, que C_{hf} não se refere à capacitância de dupla camada que envolve cada fibra de polímero. Ademais, o fato de não se observar qualquer mudança significativa no valor de C_{hf} para os diferentes filmes de PANI, apesar das grandes diferenças de tamanho e mobilidade dos ânions, parece indicar que o referido processo tampouco se deve à interface PANI/eletrólito.

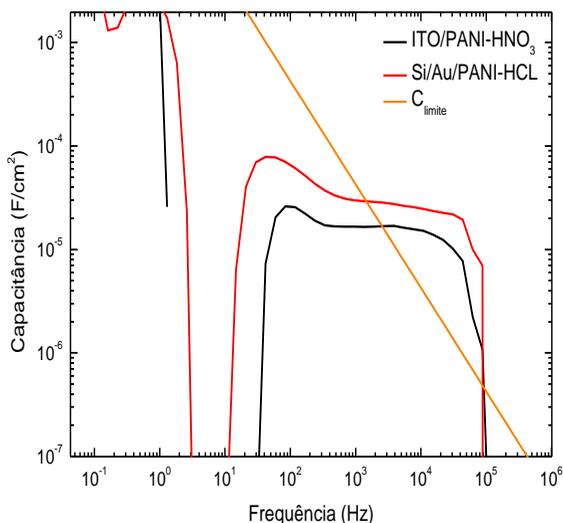
Figura 40. Capacitância na região de altas frequências, para $V=-0.05V$, em filmes com 500 mC de PANI dopados com diferentes agentes dopantes.



4.4.3.3 Capacitância da região de altas frequências de filmes de PANI depositados em diferentes substratos

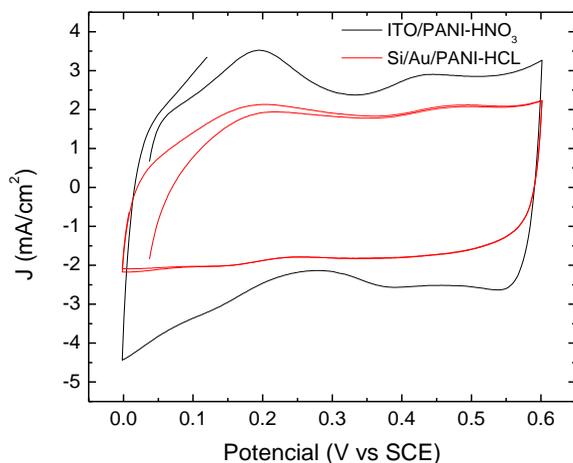
O valor do patamar de capacitância de altas frequências para filmes de diferentes espessuras e em diferentes eletrólitos não mostrou mudanças significativas. A fim de verificar se o processo de relaxação em altas frequências se alterava com a mudança de substrato, eletropolimerizou-se um filme de PANI-HNO₃ de 150 mC sobre um substrato de Si/Au. A Figura 41 compara as curvas de C_{gpe} , na região de altas frequências para dois eletrodos: ITO/PANI-HNO₃ e Si/Au/PANI-HCl de mesma espessura (150 mC). Observa-se um aumento de cerca de 100% no valor de C_{hf} para o filme eletropolimerizado em Au.

Figura 41 Capacitância na região de altas frequências para $V = -0.05$ V, em filmes com 150 mC de PANI dopados com diferentes agentes dopantes e depositada sobre diferentes substratos.



A voltametria cíclica para os dois casos pode ser vista na Figura 42.

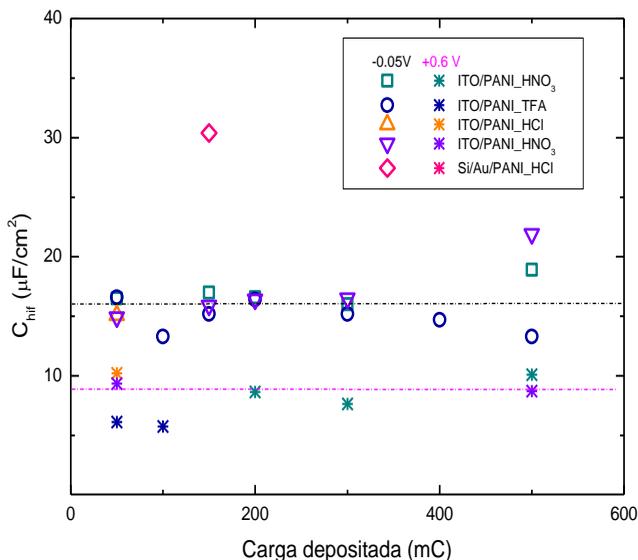
Figura 42. Voltametria cíclica para o eletrodo de PANI-HNO₃ sobre ITO e PANI-HCL sobre ouro.



A Figura 43 resume todos os valores encontrados para C_{hf} em $V = -0,05$ V e $0,6$ V, que são os potenciais onde os patamares ficaram bem definidos.

Observa-se claramente que: (i) existe uma dependência significativa com o potencial aplicado; (ii) existe uma dependência ainda maior com a mudança de substrato. Estes resultados demonstram claramente que o processo de relaxação observado em altas frequências está relacionado com a injeção de carga eletrônica na interface eletrodo/PANI. Este é um resultado bastante relevante do ponto de vista científico, uma vez que a vasta maioria dos trabalhos que reportam análises impedimétricas em filmes suportados de PANI costumam atribuir o arco de alta frequência dos diagramas de Nyquist a efeitos iônicos na interface PANI/eletrólito, como por exemplo, nas referências [13, 32].

Figura 43. Valores de capacitância para região de altas frequências.



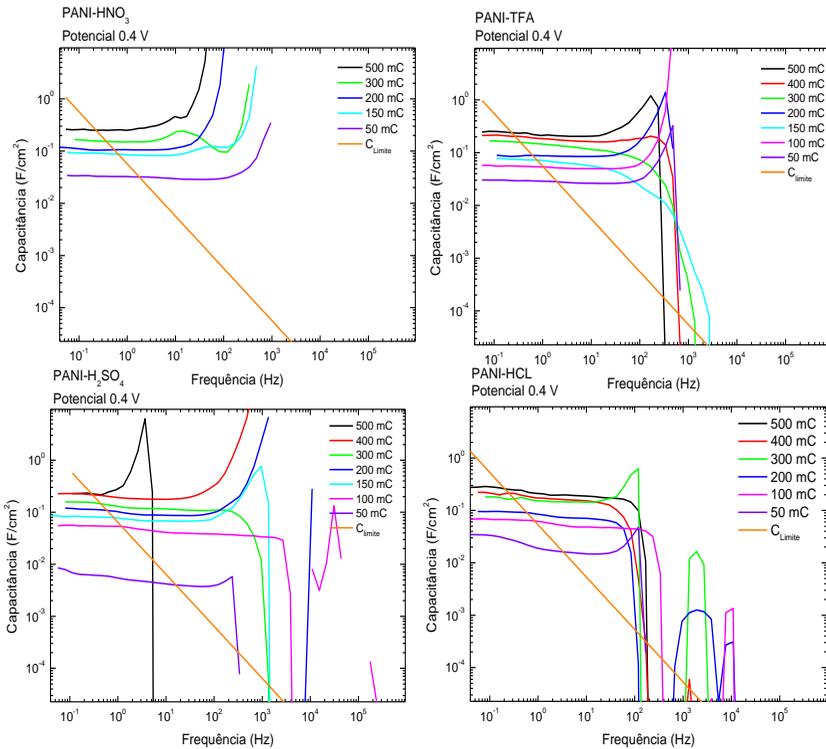
Este resultado ilustra a importância de se poder observar o comportamento dinâmico da capacitância do sistema, propiciado pela análise *gpe*.

4.4.4 Capacitância referente à região de baixas frequências

4.4.4.1 Capacitância da região de baixas frequências com o aumento da espessura do filme

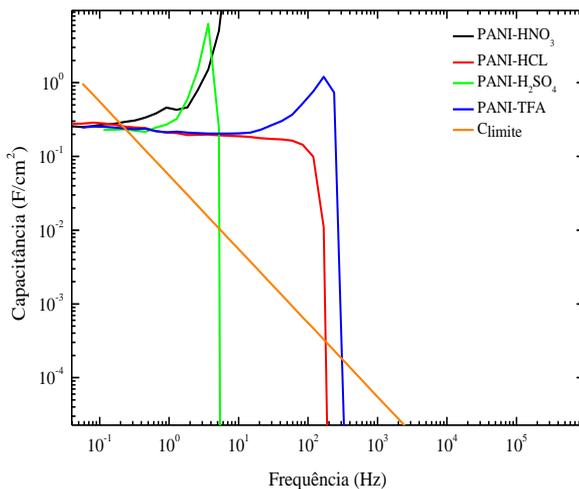
A capacitância da região de baixas frequências para os filmes de PANI-HNO₃, PANI-HCl, PANI-H₂SO₄ e PANI-TFA de diferentes espessuras é mostrada na Figura 44.

Figura 44. Capacitância da região de baixas frequências em filmes com diferentes cargas de PANI, dopados com diferentes agentes dopantes.



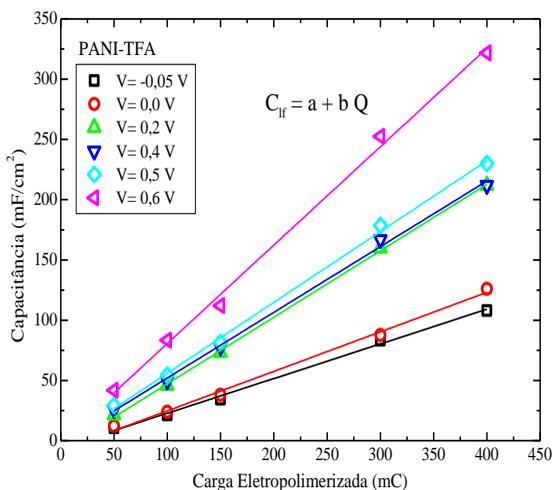
Na Figura 45 comparam-se as curvas de C_{lf} de filmes de 500 mC quando medidos sob o potencial de 0,4 V.

Figura 45. Capacitância da região de baixas frequências para $V=0,4V$, em filmes com 500 mC de PANI, com diferentes agentes dopantes.



Novamente se nota que, embora o posicionamento em frequência dos patamares de capacitância varie de uma série para outra (Figura 45), os valores de capacitância dos patamares crescem linearmente com a quantidade de material eletropolimerizado (Figura 44).

Figura 46. Ajuste linear para a capacitância de baixas frequências do filme de PANI-TFA, em função da carga depositada, para diferentes potenciais.

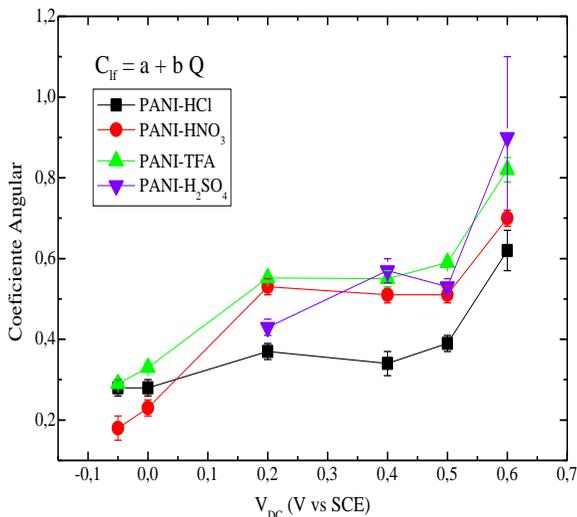


A linearidade entre C_{lf} e o volume de material depositado é exemplificada para os filmes de PANI-TFA na Figura 46. Ajustes lineares para C_{lf} em função da carga Q foram realizados para todos os potenciais aplicados, e estão indicados na forma de linhas sólidas na Figura 46.

Em trabalho anterior, Luana L. Mattos [15] havia investigado a morfologia das fibras de PANI eletropolimerizadas com os mesmos dopantes e nas mesmas condições deste trabalho, tendo encontrado certa variação no diâmetro das fibras de PANI em função do dopante utilizado. O diâmetro médio das fibras variava entre 85 nm para PANI-HCl, até 165 nm para PANI-HNO₃. Com base nesses resultados tinha-se a expectativa de se encontrar alguma correlação entre a morfologia das fibras de PANI eletropolimerizadas com diferentes dopantes e a capacitância, o que deveria se manifestar no coeficiente angular dos ajustes da Figura 46. Este seria o caso, se a contribuição da capacitância de dupla camada do material fibroso correspondesse a uma parte significativa da capacitância total do material.

No entanto, conforme se verifica na Figura 47, os resultados dos ajustes não mostram nenhuma correlação clara, o que sugere que talvez a contribuição da capacitância de dupla camada não seja tão importante como se esperava.

Figura 47. Coeficiente angular dos ajustes lineares na região de baixas frequências, em função do potencial.

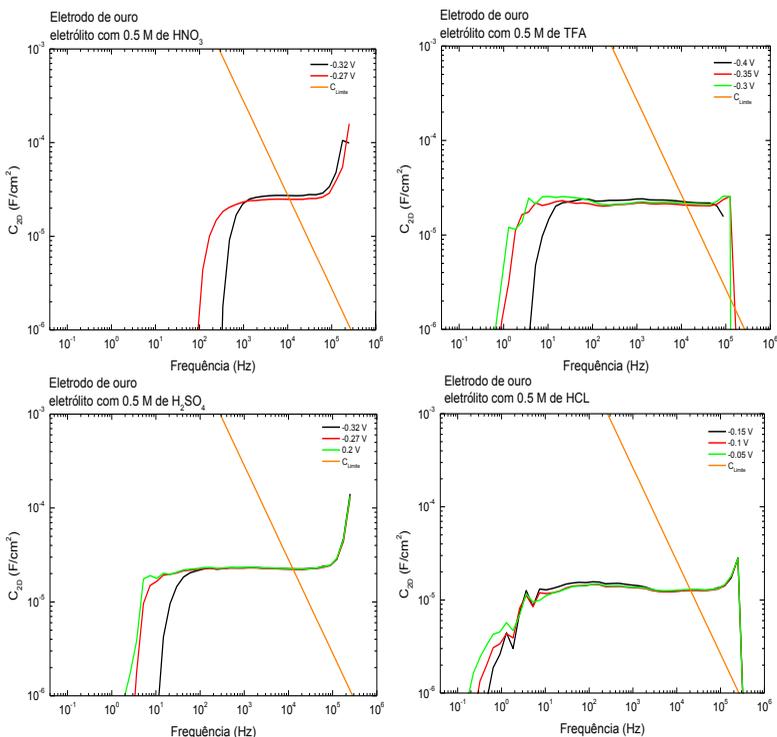


4.4.1 Efeito do eletrólito na formação de capacitância de dupla camada do ouro

Com a finalidade de compreender o efeito da dupla camada para os diferentes eletrólitos, realizamos medidas de EIE em eletrodos de ouro, utilizando como eletrólitos soluções aquosas contendo 0,5 M de HNO_3 , TFA, H_2SO_4 e HCl.

A Figura 48 mostra os resultados de C_{2D} em função da frequência, para alguns valores de potencial selecionados. Com exceção do eletrólito de HCl, em todos os demais observa-se a presença de um único patamar capacitivo. Para o eletrólito de HCl observa-se a presença de um segundo patamar, que pode ser indicativo de um processo de adsorção de espécies na superfície do eletrodo ou oxidação. Por esse motivo, os valores de capacitância para o HCl não foram levados em consideração para a obtenção da Tabela 3 a seguir.

Figura 48. Eletrodo de ouro em diferentes eletrólitos.



Os valores encontrados para a capacitância do eletrodo de ouro em diferentes eletrólitos são apresentados na Tabela 3. Observam-se pequenas variações nos valores de capacitância entre os eletrólitos, sendo que o eletrólito de HNO_3 apresentou o maior valor. A partir desses resultados, pode-se considerar que os eletrólitos examinados apresentam uma capacitância específica média de $C_{DL} = (24 \pm 2) \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2}$. Este valor está em pleno acordo com dados da literatura para valores de capacitância de dupla camada em metais [73,74].

Tabela 3. Valores de capacitância para eletrodo de ouro em solução com diferentes eletrólitos.

ELETRÓLITO (0,5M)	CAPACITÂNCIA ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	
	Capacitância mínima	Capacitância máxima
HNO₃	25	27
TFA	21	24
HCl	---	---
H₂SO₄	23	25

Os valores apresentados para a capacitância do ouro devem ser tomados como valores máximos de capacitância, que podem ser obtidos para a dupla camada elétrica, já que se trata de um metal e neste a densidade de cargas na interface é máxima.

4.4.1.1 Estimativa da contribuição de capacitância de dupla camada nos valores de C_{lf}

A partir dos valores de carga depositada, densidade da polianilina (base: $1,245 \text{ g/cm}^3$; sal: $1,329 \text{ g/cm}^3$) [75], peso molecular do monômero ($91,11 \text{ g/mol}$) e considerando que dois elétrons são consumidos na polimerização de um monômero, é possível estimar o volume total de PANI depositada (assume-se eficiência eletroquímica de 100%). Assumindo-se que as fibras têm formato cilíndrico, com diâmetros entre 85 e 165 nm [15], e desprezando alterações no volume, provocados pela absorção de eletrólito, pode-se estimar a área total de paredes poliméricas. Para 500 mC de PANI eletropolimerizada tem-se uma área máxima de aproximadamente 90 cm^2 , o que resultaria em uma contribuição máxima de C_{DL} de $7,6 \text{ mF/cm}^2$, caso as fibras fossem de ouro, correspondendo a cerca de 2-3 % dos valores medidos de C_{lf} .

A capacitância específica de dupla camada para PANI é certamente muito inferior ao valor medido em ouro, uma vez que: (i) a densidade de carga de um polímero condutor é muito menor que a do ouro; (ii) a mesma se encontra distribuída por todo o volume do material, ao invés de estar concentrada na superfície do material, como é o caso dos metais; (iii) a PANI é permeável a eletrólitos. Conclui-se, portanto, que a contribuição de capacitância de dupla camada para a C_{lf} pode ser considerada desprezível.

4.4.1 Efeito do pH nos valores da capacitância

Uma vez descartada a contribuição da capacitância de dupla camada para os valores medidos de C_{lf} , resta determinar quanto de C_{lf} provém de processos redox e quanto se deve a processos de protonação.

A Figura 49 mostra os valores de capacitância para um filme de PANI-HNO₃ medido em solução de 0,5 M de NaCl (pH = 7). Em pH neutro, ocorre a desprotonação do filme. Previamente à medida de EIE o filme foi imerso em solução virgem de 0,5 M de NaCl e polarizado em -0,1 V por 25 min; esse processo foi repetido mais duas vezes, sempre usando soluções virgens, totalizando ao fim do processo 55 min de polarização em -0,1 V. Em seguida, as medidas de EIE foram realizadas do modo usual.

Observa-se que o patamar de C_{lf} cai para cerca de 115 a 136 mF/cm^2 , o que corresponde a 44 – 52 % do valor medido no eletrólito original de HNO₃. Por outro lado, o patamar de C_{hf} para $V = 0,6$ V se manteve inalterado em torno de 9 $\mu F/cm^2$. Conclui-se, portanto que a protonação corresponde a pelo menos 50 % da pseudocapacitância medida em baixas frequências em pH ácido.

O voltamograma correspondente pode ser visto na Figura 50, onde se observa o mesmo padrão anterior, com resposta tipicamente capacitiva.

Figura 49. Capacitância de baixas frequências do filme com 500 mC de PANI-HNO₃, em solução de NaCl.

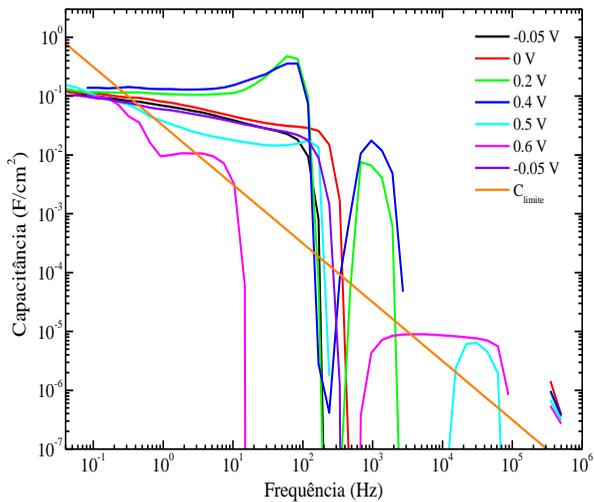
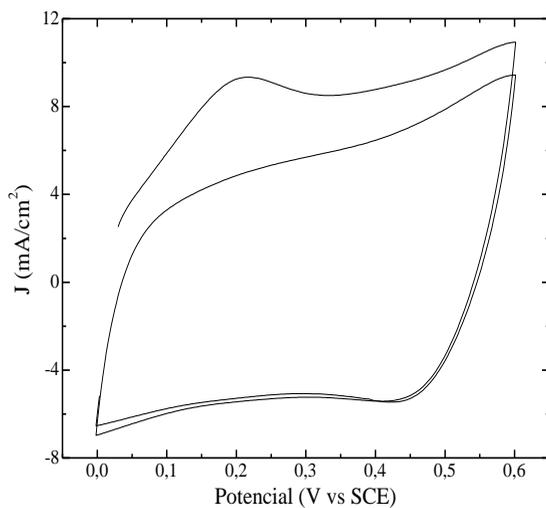


Figura 50. Voltamograma cíclico do filme com 500 mC de PANI-HNO₃ em solução de NaCl.



4.4.2 Estimativa da fração polarônica

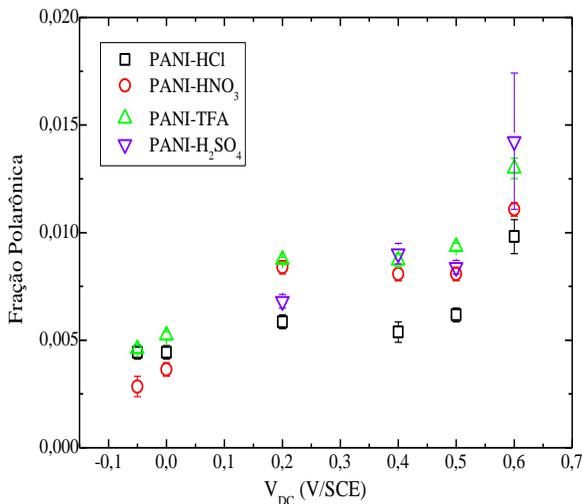
O processo de protonação e o processo faradaico (oxidação) resultam em pólarons que dão origem à pseudocapacitância medida em baixas frequências. A partir da capacitância medida, pode-se estimar o número de pólarons N_p envolvidos no processo:

$$N_p = \frac{\Delta Q}{e}$$

onde $\Delta Q = C\Delta V$ e $\Delta V = 28 \text{ mV}$ ($V_{ac} = 10 \text{ mV (rms)}$).

Usando os ajustes ilustrados na Figura 46, é possível fazer uma estimativa da fração de pólarons (em relação ao número de unidades monoméricas do filme) formados, em cada potencial. O resultado é mostrado na Figura 51. Observa-se que a fração polarônica para os potenciais onde a PANI se encontra no estado esmeraldina, fica bem abaixo de 0,5, como seria de se esperar para o caso ideal [36]. Esse resultado sugere que os valores de capacitância medidos estão ainda muito abaixo do potencial capacitivo da PANI. Supõe-se que isso se deva à alta concentração de defeitos (baixo comprimento de conjugação, enovelamento das cadeias, predominância de domínios amorfos, formação de benzoquinonas e hidroquinonas), provocados pela síntese em meio aquoso.

Figura 51. Fração polarônica para os diferentes eletrodos, em função do potencial aplicado.

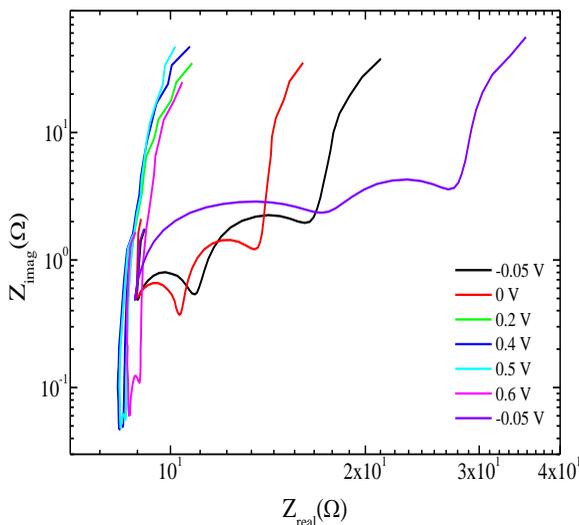


4.4.3 Capacitância do filme PANI-HCl

O filme de PANI-HCl apresentou um comportamento capacitivo distinto dos demais ácidos na região de frequências intermediárias, que será analisado nesta seção.

O diagrama de Nyquist modificado dos filmes de PANI-HCl exibe dois arcos reativos quando o filme se encontra no estado mais resistivo, conforme se verifica na Figura 52.

Figura 52. Diagrama de Nyquist modificado para o filme com 500 mC de PANI-HCl.



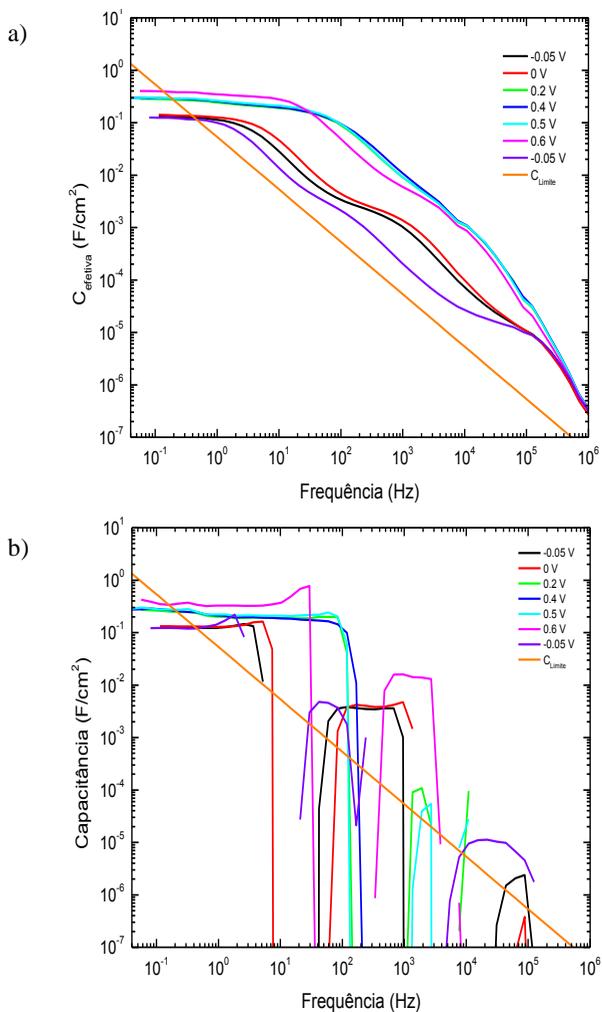
O aparecimento de um segundo arco no diagrama de Nyquist indica a existência de dois processos distintos, com frequências características bem diferentes entre si. No entanto, a dependência dos dois arcos com a variação do potencial é similar ao observado nos filmes de PANI-HNO₃, PANI-TFA e PANI-H₂SO₄, ou seja, a resistência de transferência de carga diminui para os dois arcos nos potenciais em que a PANI se torna mais condutiva.

O gráfico de capacitância para o filme de PANI-HCl pode ser visto na Figura 53. Os patamares C_{hf} e C_{lf} foram discutidos anteriormente. Nota-se, no entanto, que na região de frequência intermediária surge um terceiro patamar capacitivo, C_{mf} .

A primeira suposição quanto à origem de C_{mf} foi a existência de regiões com diferentes graus de dopagem, dando origem a tempos

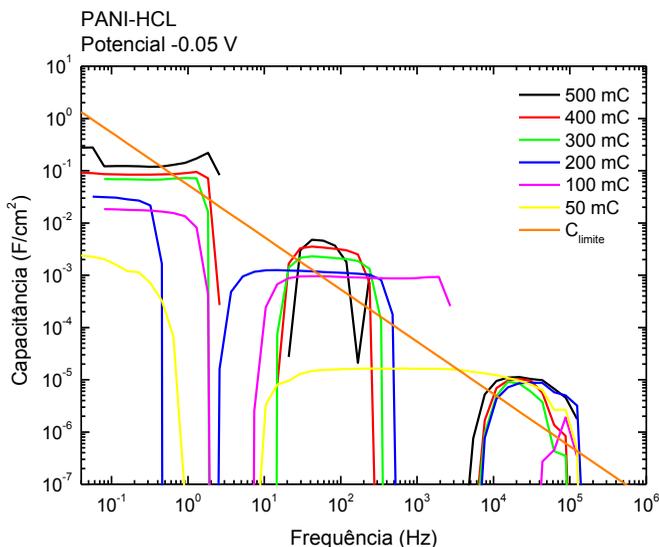
distintos de relaxação. No entanto, medidas de impedância realizadas após longos tempos de polarização (cerca de 1 h) não mostraram alterações significativas, o que descarta a hipótese de não homogeneidade.

Figura 53. a) Capacitância efetiva e b) capacitância *gpe*, do filme com 500 mC de PANI-HCl.



A Figura 54 mostra as medidas de EIE em filmes de PANI-HCl com diferentes espessuras, para $V = -0,05$ V. Nota-se que os valores de C_{mf} aumentam com a espessura do filme. Além disso, esse patamar está ausente no filme mais fino, de 50 mC.

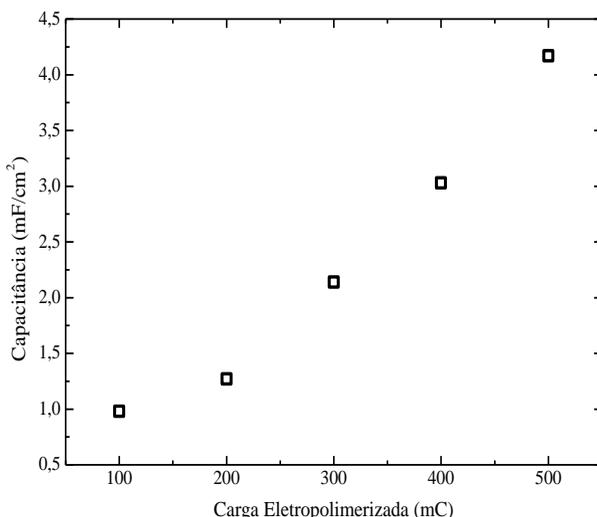
Figura 54. Capacitância do filme de PANI-HCl para o potencial $-0,05$ V com diferentes espessuras.



A dependência com a espessura do filme é mostrada na Figura 55, onde se nota que a partir de 200 mC o aumento da capacitância é linear, o que indica que este processo está relacionado com o crescimento da camada polimérica. Os valores de capacitância envolvidos estão muito altos para serem associados à capacitância da interface macroscópica PANI/eletrólito, que deve ser da ordem de $20\mu F/cm^2$. Por outro lado, correspondem a cerca da metade do limite máximo para a C_{DL} associada à área total de paredes das fibras, conforme estimado na Seção 4.3.1. De onde se conclui que essa capacitância está associada à dupla camada que envolve individualmente as fibras de PANI. Não está claro por que o patamar intermediário de capacitância só foi observado com esse dopante. Porém, vale a pena mencionar que esse é o ânion de menor tamanho dentre os quatro utilizados neste trabalho. Considera-se que são necessárias medidas

adicionais para verificar a hipótese de que o patamar intermediário deva-se à dupla camada.

Figura 55. Capacitância em frequências intermediárias para o filme de PANI-HCl em função da carga eletropolimerizada.



4.5 Características marcantes da capacitância de injeção eletrônica e capacitância de dupla camada

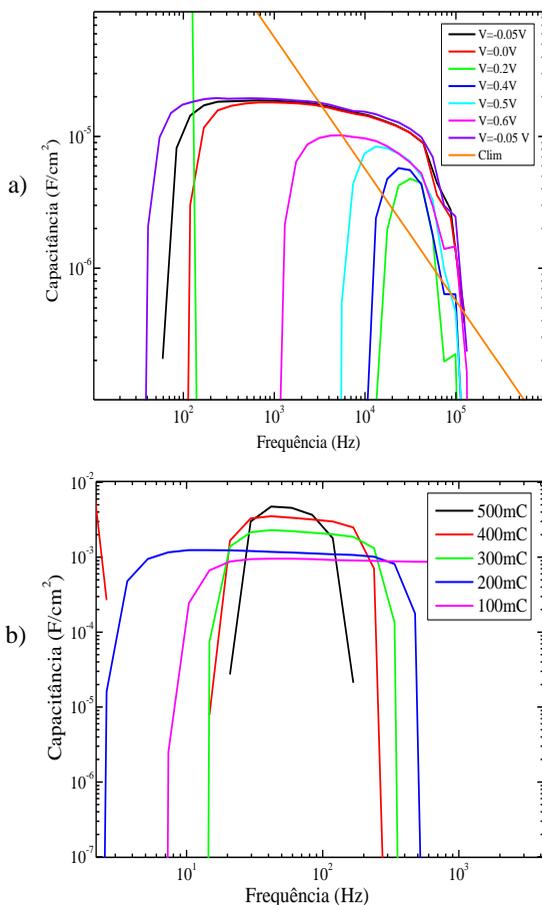
A Figura 56 compara as variações observadas nas curvas da capacitância C_{hf} (que foi atribuída à injeção eletrônica) em função da voltagem (Figura 38a), com as variações observadas em C_{mf} em função do crescimento da área de paredes. Observa-se que as mesmas trazem a assinatura característica de sua origem.

No caso de injeção eletrônica, a capacitância surge devido à formação de uma barreira Schottky na interface ITO/polímero. Espera-se que quanto maior a altura da barreira, maior a capacitância e maior a resistência de transferência de carga. Portanto os perfis de capacitância deveriam apresentar a característica da Figura 56a, com um patamar de capacitância dentro do outro.

Por outro lado, se a origem da capacitância é a dupla camada elétrica, então o aumento da área superficial provoca o aumento da capacitância e a diminuição da resistência de transferência de carga. Por isso, a frequência característica mantém-se constante. Assim sendo, no

gráfico de capacitância em função da frequência, a borda inferior do patamar capacitivo deveria manter-se invariante. É o que se verifica na Figura 56b, para filmes suficientemente espessos (> 300 mC), quando a relação entre a capacitância C_{mf} e a carga eletropolimerizada é linear (Figura 55). Portanto, a análise do padrão de variação da capacitância nos gráficos de C_{gpe} permite também que se reconheça a origem do fenômeno observado.

Figura 56. a) padrão de comportamento da capacitância C_{hf} para o filme de PANI-HNO₃, e b) padrão de comportamento da capacitância C_{mf} para o filme de PANI-HCl.



5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os objetivos deste trabalho foram identificar os principais fatores que contribuem para a capacitância dos filmes de PANI dopados com diferentes ácidos, bem como acompanhar o seu comportamento com o aumento da espessura dos filmes, além de estudar a influência que os diferentes agentes dopantes têm sobre a formação da capacitância.

Inicialmente realizou-se a eletropolimerização dos filmes através de dois métodos diferentes, potenciodinâmico e potencioestático, para observar o comportamento eletroquímico dos eletrodos e verificar a coerência destes resultados com os dados da literatura. Verificou-se que a resposta eletroquímica dos eletrodos preparados com diferentes agentes dopantes foi distinta, exibindo forte influência dos agentes dopantes na cinética da reação. O eletrodo que apresentou a maior taxa de deposição foi PANI-H₂SO₄. Isso se deu, possivelmente, pelo fato do íon SO_4^{2-} ser duplamente ionizado. A menor taxa de deposição verificada foi do eletrodo de PANI-TFA, possivelmente relacionada à baixa mobilidade deste íon. Os resultados observados para as deposições tiveram boa concordância com os resultados obtidos anteriormente no LabSiN/UFSC. Partindo deste ponto, realizou-se a caracterização dos eletrodos de PANI dopados, com diferentes cargas de eletropolimerização, usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, com o objetivo de estudar os principais fatores que dão origem às propriedades capacitivas da PANI.

No que diz respeito à capacitância, observaram-se para os eletrodos de PANI-HNO₃, PANI-TFA e PANI-H₂SO₄, dois patamares bem definidos de capacitância em regiões distintas de frequências, C_{hf} e C_{lf} . Para o eletrodo de PANI-HCl, verificou-se a existência de três patamares, C_{hf} , C_{lf} e C_{mf} .

Os eletrodos com substrato de ITO exibem comportamentos semelhantes para a capacitância. A capacitância C_{hf} não sofre alteração significativa com a mudança do íon dopante ou com o aumento da carga depositada no eletrodo. No entanto, quando se altera o substrato de ITO para ouro observa-se que a capacitância C_{hf} tem o seu valor dobrado. Conclui-se, desta forma, que C_{hf} é uma capacitância que se origina da injeção de carga entre o filme de PANI e o eletrodo ou vice-versa.

Verificou-se que o valor médio de capacitância de dupla camada, obtido para o ouro, foi de $24 \mu F/cm^2$ e assim foi possível estimar o maior valor possível de capacitância de dupla camada que o filme de

PANI poderia apresentar, que seria de $7,6 \text{ mF/cm}^2$ para um filme de 500 mC.

Para a capacitância C_{lf} , verifica-se que a mesma cresce linearmente com a carga, e que os valores são levemente diferentes para cada íon. Em ordem decrescente, obtiveram-se os valores 262 mF/cm^2 , 243 mF/cm^2 , $208,5 \text{ mF/cm}^2$ e $194,4 \text{ mF/cm}^2$ para HNO_3 , HCl , TFA e H_2SO_4 , respectivamente. A contribuição da dupla camada elétrica corresponde a apenas 2-3% do total. Por outro lado, através da dependência que C_{lf} apresenta com a variação do pH, pôde-se concluir que os grandes valores de capacitância observados em meio ácido são majoritariamente originados de processos de protonação.

A capacitância C_{mf} surge somente na presença de íons Cl^- . A razão para isso não está clara. Pelos valores envolvidos e pelo padrão característico, pôde-se atribuir sua origem à capacitância de dupla camada que surge em torno das fibras da PANI.

Pode-se afirmar que o elevado grau de compreensão proporcionado pelo uso da análise *gpe* aplicado a um conjunto sistemático de espectros de impedância demonstra a grande versatilidade e praticidade dessa metodologia, que foi inteiramente desenvolvida no LabSiN/UFSC, ao longo de vários estudos, num grande trabalho de equipe.

Pretende-se estudar o comportamento de C_{hf} em função da carga eletropolimerizada em filmes de PANI preparados em substrato de ouro, utilizando os mesmos agentes dopantes, a fim de se obter uma melhor compreensão do processo de injeção de carga nestas interfaces. Além disto, pretende-se analisar o comportamento capacitivo via análise *gpe* dos eletrodos de PANI nanoestruturados através da técnica de litografia de nanoesferas e, por fim, realizar a desprotonação dos eletrodos de PANI para os dopantes Cl^- , SO_4^{2-} , CF_3COO^- , para quantificar a redução da capacitância.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Liu, F. Li, L.-P. Ma, and H.- Cheng, "Advanced Materials for Energy Storage", *Adv. Mat.* 22, 8, p. E28, 2010.
- [2] R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta* 45, 15, p. 2483, 2000.
- [3] M. E. Abdelhamid, A. P. O'Mullane, and G. A. Snook, "Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage," *RSC Adv.* 5, 15, p. 11611, 2015.
- [4] Zhang, Y., et al., "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review". *International Journal of Hydrogen Energy*. 34, p. 4889, 2009.
- [5] P. Sharma, T.S. Bhatti, "A review on electrochemical double-layer capacitors", *Energ. Convers. Manage.* 51, p. 2901, 2010.
- [6] B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, New York: Plenum Press, 1999.
- [7] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, "Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study", *Electrochim. Acta* 41, p. 21, 1996.
- [8] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes," *J. Power Sources* 196, 1, p. 1, 2011.
- [9] M. Mastragostino, C. Arbizzani, and F. Soavi, "Polymer-based supercapacitors", *J. Power Sources* 97, p. 812, 2001.
- [10] K. Lota, V. Khomenko, and E. Franckowiak, "Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites", *J. of Phys. Chem. Solids* 65, p. 295, 2004.
- [11] G. A. Snook, G. Z. Chen, "The measurement of specific capacitances of conducting polymers using the quartz crystal microbalance", *J. Electroanal. Chem.* 612, 1, p. 140, 2008.
- [12] L. H. C. Mattoso, "Polyanilines: Synthesis, structure and properties," *Quimica Nova* 19, 4, p. 388, 1996.
- [13] H. Li, J. Wang, Q. Chu, Z. Wang, F. Zhang, and S. Wang, "Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline

- in sulfuric acid,” *J. Power Sources* 190, 2, p. 578, 2009.
- [14] V. R. Gedela, V. V. S. S. Srikanth, “Polyaniline nanostructures expedient as working electrode materials in supercapacitor”, *Appl. Phys. A -Mater.* 115, 1, p. 189, 2014.
- [15] L. L. Mattos, “Eletrodos de polianilina para aplicação em pseudocapacitores”, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSC, 2016.
- [16] J. X. Huang, R. B. Kaner, “The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline”, *Chem. Commun.* 4, p. 367, 2006.
- [17] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, 2nd ed., Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2005.
- [18] F. S. Damos, R. K. Mendes, and L. T. Kubota, "Applications of QCM, EIS and SPR in the investigation of surfaces and interfaces for the development of (BIO)sensors", *Química Nova* 27, 6, p. 970, 2004.
- [19] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Hoboken, New Jersey, USA, John Wiley and Sons, 2008.
- [20] G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluythens, “The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element,” *J. Electroanal. Chem.* 176, p. 275, 1984.
- [21] R. Faez, C. Reis, P. S. De Freitas, O. K. Kosima, G. Ruggeri, and M. De Paoli, “Polímeros Condutores”, *Química Nov. na Esc.* 11, p. 13, 2000.
- [22] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ ”, *J. C. S. Chem. Comm.* 16, p. 578, 1977.
- [23] E. M. Giroto and M.-A. De Paoli, “Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos,” *Quim. Nova* 22, 3, p. 358, 1999.
- [24] Askeland, R. Donald, and P. P. Phulé, *Ciência e Engenharia de Materiais*, Cengage Learning, 2014.
- [25] V. Sá da Costa, A. M. Freire, and J. Lopes da Silva, “Polímeros

- condutores,” *Polímeros /Aplicações atuais e futura*, p. 42, 1977.
- [26] R. A. Zoppi and M.-A. De Paoli, “Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais,” *Química Nova* 16, p. 560, 1993.
- [27] R. Bales, *Handbook of Conducting Polymers* 8, 2, 1951.
- [28] D. I. Bower, “*An introduction to polymer physics*”, Cambridge, New York, USA, Cambridge University Press, 2002
- [29] D. J. Maia, M.-A. De Paoli, O. L. Alves, A. J. G. Zarbin and S. das Neves, “Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras”, *Química Nova* 23, 2, p. 204, 2000
- [30] H. Wang *et al.*, “Synergistic capacitive behavior between polyaniline and carbon black”, *Electrochim. Acta*, vol. 230, pp. 236–244, 2017.
- [31] J. Bredas and G. Street, “Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers”, *Acc. Chem. Res.* 1305, 4, p. 309, 1985.
- [32] Q. Hao, E. Lei, X. Xia, Z. Yan, X. Yang, L. Lu, and X. Wang, “Exchange of counter anions in electropolymerized polyaniline films,” *Electrochim. Acta* 55, 3, p. 632, 2010.
- [33] U. Male, P. Srinivasan, “Improved electrochemical performances of polyaniline by graphitized mesoporus carbon: Hybrid electrode for supercapacitor,” *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 37, p. 1, 2015.
- [34] A. Eftekhari, L. Li, and Y. Yang, “Polyaniline supercapacitors,” *J. Power Sources* 347, p. 86, 2017.
- [35] M. D. Levi, Y. Gofer, and D. Aurbach, “A Synopsis of recent attempts toward construction of rechargeable batteries utilizing conducting polymer cathodes and anodes,” *Polym. Adv. Technol.* 13, 10–12, p. 697, 2002.
- [36] D. Nicolas-Debarnot and F. Poncin-Epaillard, “Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors,” *Anal. Chim. Acta* 475, 1–2, p. 1, 2003.
- [37] N. Oyama, T. Tatsuma, T. Sato, and T. Sotomura, “Dimercaptan-Polyaniline Composite Electrodes for Lithium Batteries With High-Energy Density,” *Nature* 373, 6515, p. 598, 1995.
- [38] K. S. Ryu, K. M. Kim, N. G. Park, Y. J. Park, and S. H. Chang, “Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline

- electrodes,” *J. Power Sources* 103, 2, p. 305, 2002.
- [39] A. Allagui, T. J. Freeborn, A. S. Elwakil, and B. J. Maundy, “Reevaluation of performance of Electric Double-layer Capacitors from constant-current charge/discharge and cyclic voltammetry,” *Sci. Rep.* 6, p. 38568, 2016.
- [40] C. O. Baker, X. Huang, W. Nelson, and R. B. Kaner, “Polyaniline nanofibers: broadening applications for conducting polymers,” *Chem. Soc. Rev.* 46, 5, p. 1510, 2017.
- [41] N. K. Guimard, N. Gomez, and C. E. Schmidt, “Conducting polymers in biomedical engineering”, *Progr. Polym. Sci.* 32, 8-9, p. 876, 2007.
- [42] S. V. Canevaloro Junior, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnológicos e engenheiros*, São Paulo, SP, Brasil, Artliber, 2002.
- [43] A. G. MacDiarmid, “Synthetic metals: A novel role for organic polymers” , *Angew. Chem. Int. Edit.* 40, 14, p. 2581, 2001.
- [44] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, “Progress in preparation, processing and applications of polyaniline,” *Prog. Polym. Sci.* 34, 8, p. 783, 2009.
- [45] K. D. Bhadra S, Singha NK, “Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity,” *Synth Met* 156, p. 1148, 2006.
- [46] Stafstrom S, Bredas JL, Epstein AJ, Woo HS, Tanner DB, Huang WS and A. G. MacDiarmid, “Polaron lattice in highly conducting polyaniline: theoretical and optical studies,” *Phys Rev Lett* 59, p. 1464, 1987.
- [47] V. N. Prigodin, A. J. Epstein, “Quantum hopping in metallic polymers”, *Physica B* 338, p. 310, 2003.
- [48] S. Pruneanu, E. Veress, I. Marian, and L. Oniciu, “Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy,” *J. Mater. Sci.* 34, 11, p. 2733, 1999.
- [49] E. M. Genies, M. Lapkowski, and J. F. Penneau, “Cyclic Voltammetry of Polyaniline - Interpretation of the Middle Peak”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 249, 1-2, p. 97, 1988.

- [50] H. L. F. von Helmholtz, "Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche", *Ann. Phys.* 89, p. 211, 1853.
- [51] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., New York: Wiley, 2001.
- [52] V. Meunier, J. S. Huang, G. Feng, R. Qiao, and B. G. Sumpter, "Modern Theories of Carbon-based Electrochemical Capacitors: a Short Review", *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition 2010* 11, p. 21, 2012.
- [53] B. E. Conway, J. O'M. Bockris, and I. A. Ammar, "The Dielectric Constant of the Solution in the Diffuse and Helmholtz Double Layers at a Charged Interface in Aqueous Solution", *Trans. Faraday Soc.* 47, p. 756, 1951.
- [54] J. R. MacDonald, C. A. Barlow Jr., "Theory of Double-Layer Differential Capacitance in Electrolytes", *J. Chem. Phys.* 36, p. 3062, 1962.
- [55] L. S. Palmer, A. Cunliffe, and J. M. Hough, "Dielectric Constant of Water Films", *Nature* 170, p. 796, 1952.
- [56] O. Teschke, E. F. de Souza, "Dielectric Exchange: The Key Repulsive or Attractive Transient Forces Between Atomic Force Microscope Tips and Charged Surfaces", *Appl. Phys. Lett.* 74, p. 1755, 1999.
- [57] O. Heaviside, *Electrical Papers* 1, 2. New York and London: Macmillan and co., 1892.
- [58] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro *et al.*, Impedance spectroscopy used in a teaching lab, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 30, no. 4, 2008.
- [59] V. A. Alves, L. A. da Silva, and J. F. Boodts, "Surface characterisation of IrO₂/TiO₂/CeO₂ oxide electrodes and Faradaic impedance investigation of the oxygen evolution reaction from alkaline solution", *Electrochim. Acta* 44, 8–9, p. 1525, 1998.
- [60] M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak and M. G. S. Ferreira, "Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy", *Corros. Sci.* 47, p. 3368, 2005.
- [61] P. Schmuki, H. Bohni, and J. A. Bardwell, "In Situ

- Characterization of Anodic Silicon Oxide Films by AC Impedance Measurements,” *J. Electrochem. Soc.* 142, 5, p. 1705, 1995.
- [62] L. M. da Silva, “Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência,” p. 108, 2013.
- [63] R. B. Serpa, “Propriedades Elétricas e Fotoeletroquímicas de Filmes de Dióxido de Titânio Preparados por Eletrossíntese,” Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSC, 2017.
- [64] V. M.-W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, “The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic reactions: a global and local impedance analysis,” *J. Electrochem. Soc.* 154, C99, 2007.
- [65] V. M.-W. Huang, V. Vivier, I. Frateur, M. E. Orazem, B. Tribollet, “The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior,” *Electrochem. Soc.* 154, C89, 2007.
- [66] B. T. V.M.-W. Huang, V. Vivier, M.E. Orazem, N. Pébère, “The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode: a global and local impedance analysis,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, 2007.
- [67] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, “Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters,” *Electrochim. Acta* 55, 21, p. 6218, 2010.
- [68] P. Córdoba-Torres, T. J. Mesquita, and R. P. Nogueira, “Influence of geometry-induced current and potential distributions on the characterization of constant-phase element behavior,” *Electrochim. Acta* 87, p. 676, 2013.
- [69] M. E. Orazem, N. Pébère and B. Tribollet, "Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data", *J. Electrochem. Soc.* 153, p. B129, 2006
- [70] C. H. Hsu and F. Mansfeld, “Technical note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance”, *Corrosion* 57, 9, p. 747, 2001.
- [71] P. Córdoba-Torres, N.T.C. Oliveira, C. Bolfarini, V. Roche, and

- R. P. Nogueira, "Electrochemical impedance analysis of TiO₂ nanotube porous layers based on an alternative representation of impedance data", *J. Electroanal. Chem.* 737, p. 54, 2015.
- [72] S. Barrozo, A. V. Benedetti, "Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Esc. Impedância*, 2013.
- [73] P. S. Germain, W. G. Pell, and B. E. Conway, "Evaluation and origins of the difference between double-layer capacitance behaviour at Au-metal and oxidized Au surfaces", *Electrochim. Acta*, 49, p. 1775, 2004.
- [74] B. Piela and P. K. Wrona, "Capacitance of the gold electrode in 0.5 M H₂SO₄ solution: a.c. impedance studies", *J. Electroanal. Chem.* 388, p.69, 1995.
- [75] J. Stejskal. "Polyaniline. Preparations of a conducting polymer", *Pure Appl. Chem.* 74, p. 857, 2002.
- [76] L. L. Mattos, "Membranas nanoestruturadas de polipirrol para aplicação em baterias", Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSC, 2011.

APÊNDICE A – Valores referentes à capacitância de baixas frequências, C_{lf}

PANI-HNO₃

Carga depositada (mC)	Potencial (V)						
	-0,05	0,0	0,2	0,4	0,5	0,6	-0,05
	Capacitância C_{lf} (mF)						
50	7,17	8,87	25,1	32,8	31,7	38,5	5,8
150	27,0	31,0	79,5	91,5	95,0	106,8	30,7
200	44,0	47,7	91,4	105,0	112,6	151,1	48,2
300	50,5	64,8	152,7	164,9	169,2	206,3	_____
500	_____	_____	262	262	262	356,6	_____

PANI-TFA

Carga depositada (mC)	Potencial (V)						
	-0,05	0,0	0,2	0,4	0,5	0,6	-0,05
	Capacitância C_{lf} (mF)						
50	10,7	12,0	21,4	26,1	29,2	41,7	10,2
100	21,4	24,0	45,8	49,6	54,5	83,4	21,6
150	34,4	38,0	73,1	77,8	81,6	112,0	34,4
200	52,6	57,8	79,9	84,7	96,5	145,9	50,2
300	83,3	87,6	159,7	167,0	178,5	252,6	_____
400	107,9	126,0	212,0	212,0	230,0	321,8	126
500	_____	_____	212,0	203,0	243,0	392,3	_____

PANI-H₂SO₄

Carga depositada (mC)	Potencial (V)						
	-0,05	0,0	0,2	0,4	0,5	0,6	-0,05
Capacitância C_{lf} (mF)							
50	1,19	___	3,25	3,79	3,52	3,22	___
100	12,8	14,9	48,4	55,0	55,0	60,1	___
150	23,1	26,1	73,1	82,9	85,9	89,8	___
200	~27	___	99,9	113,4	116,9	120,8	___
300	22,4	___	142,2	156,8	160,8	166,3	___
400	80,4	___	177,5	230,2	218,7	347,6	139,9
500	71,7	71,7	___	229,5	194,4	216,9	66,0

PANI-HCl

Carga depositada (mC)	Potencial (V)						
	-0,05	0,0	0,2	0,4	0,5	0,6	-0,05
Capacitância C_{lf} (mF)							
50	___	___	21,7	34,9	31,2	___	___
100	18,2	20,1	48,5	67,2	62,8	78,6	15,4
200	31,1	35,4	75,8	95,8	92,5	121,0	31,1
300	___	___	___	___	___	___	___
400	96,9	92,7	152,1	162,0	171,6	243,3	84,8
500	123,2	130,5	189,1	189,1	208,5	326,2	120,1

PANI- Au

Carga depositada (mC)	Potencial (V)						
	-0,05	0,0	0,2	0,4	0,5	0,6	-0,05
Capacitância C_{lf} (mF)							
150	20,3	20,9	38,7	38,7	38,7	55,0	

PANI- NaCl

Carga depositada (mC)	Potencial (V)						
	-0,05	0,0	0,2	0,4	0,5	0,6	-0,05
Capacitância C_{lf} (mF)							
500	107		115	136		96	

APÊNDICE B – Valores referentes à capacitância de alta frequências, C_{hf}

PANI- HNO₃				
Carga depositada (mC)	Potencial (V)			
	-0,05	0,0	0,6	-0,05
Capacitância C_{hf} (µF)				
50	16,5	16,0	---	16,3
150	17,0	16,3	---	16,6
200	16,6	16,0	8,65	16,0
300	16,0	15,2	7,64	16,4
400	--	--	--	--
500	18,9	18,2	10,1	16,5

PANI- TFA				
Carga depositada (mC)	Potencial (V)			
	-0,05	0,0	0,6	-0,05
Capacitância C_{hf} (µF)				
50	16,6	13,9	6,12	18,1
100	13,3	11,3	5,75	14,9
150	15,2	12,3	--	17,9
200	16,4	13,8	--	19,1
300	15,2	--	--	23,0
400	14,7	12,6	--	16,7
500	13,3	10,3	--	15,8

PANI- H₂SO₄				
Carga depositada (mC)	Potencial (V)			
	-0,05	0,0	0,6	-0,05
Capacitância C_{hf} (μF)				
50	14,9	14,9	9,34	15,7
100	--	--	--	17,5
150	15,9	15,1	--	18,1
200	16,4	15,4	--	17,1
300	--	--	--	--
400	16,5	15,6	--	17,1
500	21,9	13,4	8,7	15,1

PANI- HCl				
Carga depositada (mC)	Potencial (V)			
	-0,05	0,0	0,6	-0,05
Capacitância C_{hf} (μF)				
50	15,1	15,1	10,2	16,3
100	--	--	--	10,4
200	--	--	--	8,7
300	--	--	--	8,8
400	--	--	--	9,89
500	--	--	--	10,8

PANI- NaCl			
Carga depositada (mC)	Potencial (V)		
	-0,05	0,0	-0,05
Capacitância C_{hf} μF			
500	--	--	8,86

Au-PANI-HCl			
Carga depositada (mC)	Potencial (V)		
	-0,05	0,0	0,6
			-0,05
Capacitância C_{hf} μF			
150	30,4	28,8	29,6