

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Luana Lacy Mattos

**ELETRODOS DE POLIANILINA PARA APLICAÇÃO EM
PSEUDOCAPACITORES**

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

Orientadora: Profa. Dra. Françoise
Toledo Reis

Coorientadora: Prof. Dra. Maria
Luisa Sartorelli

FLORIANÓPOLIS/SC
2016

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

Mattos, Luana Lacy

Eletrodos de polianilina para aplicação em
pseudocapacitores / Luana Lacy Mattos ; orientadora,
Françoise Toledo Reis ; coorientadora, Maria Luisa
Sartorelli. - Florianópolis, SC, 2016.
148 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar em Saúde.

Inclui referências

1. Saúde. 2. pseudocapacitor. 3. capacitância específica.
4. polianilina. 5. eletropolimerização. I. Reis, Françoise
Toledo. II. Sartorelli, Maria Luisa. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
Multidisciplinar em Saúde. IV. Título.

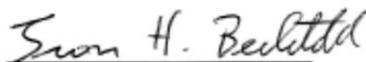
Eletrodos de Polianilina para Aplicação em Pseudocapacitores

Luana Lacy Mattos

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOUTOR EM FÍSICA**, na área de concentração **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



Prof.^a Dr.^a Françoise Toledo Reis
(UFSC - orientador)



Ivan Helmuth Bechtold
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)



Prof.^a Dr.^a Françoise Toledo Reis
(UFSC - Presidente)



Prof.^a Dr.^a Delyora Gonçalves
(membro externo) - IFUSP/São Carlos



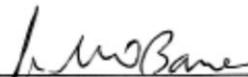
Prof.^a Dr.^a Paula Cristina Rodrigues
(membro externo) - DAQBi/UFTPR



Prof. Dr. Everton Fabian Jasinski
(membro titular) - UFSC/Araranguá



Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
(membro titular) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
(membro titular) - EMC/UFSC

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
(membro suplente) - UFSC/FSC

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo
(membro suplente) - UFSC/FSC

AGRADECIMENTOS

Finalizar esta tese muitas vezes pareceu uma tarefa impossível. A caminhada até aqui foi longa e o principal sentimento que fica é o de GRATIDÃO. Gratidão a Deus, pois acreditar nele me traz uma paz interior inexplicável, e a magia de sua existência é algo que me encanta e acalenta. Esta tarefa de escrever os agradecimentos não é fácil, portanto peço desculpas antecipadas caso eu esqueça de alguém.

Agradeço as professoras Françoise Toledo Reis e Maria Luísa Sartorelli, pelas valiosas orientações deste a minha iniciação científica, pelas inúmeras oportunidades, discussões científicas e amizade. Nestes quase 10 anos no LabSiN amadureci muito, pessoalmente e profissionalmente, e devo muito disso a vocês duas. Obrigada por insistirem na minha defesa, e por acreditarem em mim, mesmo quando eu pensei várias vezes em desistir.

Agradeço ao governo federal do Brasil, através dos órgãos CNPq e CAPES, pela bolsa de estudos, permitindo que eu pudesse me dedicar integralmente ao doutorado nos primeiros três anos deste projeto. Espero que as políticas de incentivo a pesquisa sejam cada vez mais valorizadas pelo governo nacional. Agradeço especialmente a Universidade Federal de Santa Catarina e ao programa de pós-graduação em Física pela possibilidade de realizar um curso de graduação, mestrado e doutorado de qualidade e gratuito. Com isto, estendo estes agradecimentos aos funcionários desta instituição, técnicos administrativos e professores, por toda ajuda e aprendizado.

Agradeço a todos que participaram do LabSiN nestes quase 10 anos. Foram muitas pessoas, muitas amizades formadas, diversas trocas de experiências, inúmeras faxinas no laboratório e várias comemorações pelas conquistas de cada um. A alma do LabSiN são seus integrantes e tive a oportunidade de conhecer grande parte deles e aprender um pouquinho com cada um. Obrigada pelos ensinamentos, discussões e pelo agradável ambiente de trabalho.

Agradeço aos membros da banca pela avaliação criteriosa desta tese. Espero ter contemplado nas correções a maior parte de suas sugestões.

Agradeço à CEITEC S.A. pela primeira oportunidade efetiva de trabalho fora do meio acadêmico e por permitir que eu coloque em prática meus conhecimentos e habilidades. Em especial, aos meus gestores na empresa, por incentivar o término deste trabalho.

Chegou agora o momento mais difícil, o momento de agradecer aos meus familiares. Obrigada aos meus pais pelas sábias lições de vida,

pelos gestos e palavras de confiança e pelas suas presenças afetivas. Foram vocês os principais professores da minha vida e serão sempre o meu porto seguro. Aos meus irmãos pela divertida e carinhosa companhia, e por sempre apoiar e paparicar esta irmã caçula. As minhas lindas sobrinhas por encantar ainda mais as nossas vidas com seus sorrisos, brincadeiras e abraços apertados. Amo vocês!

Agradeço especialmente ao meu esposo, Milton, por incentivar e motivar meu crescimento profissional, sempre com muito amor e companheirismo. Por ser um esposo, amigo e profissional que eu admiro muito. Obrigada por compartilhar da mesma carreira profissional, física, e com isto aguentar todas as minhas falas intermináveis sobre este trabalho e por todas sugestões científicas que tivemos e teremos juntos. Obrigada, por me mostrar que o amor aguenta sim a distância física, desde que a emocional não exista. Te amo muito!

Obrigada a todos amigos e familiares que torceram para este momento. Eu consegui !! Vamos comemorar !!

Muito obrigada !

RESUMO

Este trabalho teve como principal objetivo a fabricação e caracterização da polianilina (PANI), visando a sua aplicação em pseudocapacitores. Os ácidos H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e TFA, por possuírem ânions com diferentes tamanhos, cargas e simetrias, foram escolhidos para estudar a influência do dopante na síntese, no comportamento eletroquímico e na morfologia dos filmes de PANI. Na eletropolimerização foi verificado que o H_2SO_4 resultou na maior taxa de deposição, HCl e HNO_3 apresentaram uma taxa de deposição intermediária, enquanto o TFA resultou na menor taxa. A síntese em 0,8 V vs SCE com carga de 500 mC resultou em PANI com estrutura nanofibrilar. PANI-HCl e PANI-TFA apresentaram fibras longas, lisas e homogêneas, enquanto PANI- H_2SO_4 e PANI- HNO_3 apresentaram fibras desuniformes. Na análise de BET os filmes apresentaram elevada área superficial (174 - 497 m^2/g). Esta morfologia bastante porosa pode facilitar o acesso dos íons e a troca de carga redox, resultando em uma alta capacitância específica (C_{esp}). O comportamento eletroquímico dos filmes foi caracterizado por voltametrias cíclicas, curvas de carga/descarga e testes de ciclabilidade. Nos voltamogramas foram observados os pares redox característicos da PANI, que correspondem às mudanças no seu estado de oxidação. As curvas de carga/descarga apresentaram comportamento linear e simétrico, característicos de sistemas capacitivos. Os valores máximos de C_{esp} extraídos das curvas galvanostáticas foram 438, 412, 313 e 266 F/g para os filmes com 500 mC de PANI-HCl, PANI- HNO_3 , PANI- H_2SO_4 e PANI-TFA, respectivamente. Estes valores são altos e coerentes com os relatados na literatura. Os filmes de PANI- H_2SO_4 e PANI-HCl apresentaram baixa retenção de capacitância nos testes de ciclabilidade, provavelmente pela elevada constante de acidez destes ácidos que acelera a degradação dos filmes. Desta forma, os pseudocapacitores simétricos foram montados apenas com filmes de PANI-TFA e PANI- HNO_3 que apresentaram boa estabilidade nos testes eletroquímicos. Os dois pseudocapacitores apresentaram resultados similares em densidade de energia (DE) e densidade de potência (DP). Para as descargas a 1 mA/cm^2 os valores de DE variaram entre 2,5 e 65 Wh/kg , e os valores de DP entre 183 e 1107 W/kg . Estes resultados são promissores, alcançando valores de DE da ordem das baterias de íon-lítio e valores de DP da ordem dos supercapacitores eletroquímicos.

Palavras-chave: pseudocapacitor, capacitância específica, polianilina, eletropolimerização, densidade de energia e densidade de potência

ABSTRACT

This thesis aims the preparation and characterization of polyaniline (PANI) thin films for applications in pseudocapacitors. The H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e TFA acids were chosen to study the dopant effects in the synthesis, morphology and electrochemical properties of PANI. Concerning the synthesis, H_2SO_4 leads to the highest deposition rates, while TFA leads to the lowest rates. By growing samples with 500 mC of electrodeposited charge at 0.8 V vs. SCE, nanofibers morphology were obtained, with the size and smoothness of the fibers strongly depending on the acid. High superficial area (174 - 497 m^2/g) and porosity were observed by means of BET technique, that enhances the redox charge transfer in the films, resulting in high specific capacitance (C_{esp}). The electrochemical behavior of the films was characterized by cyclic voltammetry, charge/discharge curves at fixed current and cyclability tests. The cyclic voltammeteries have shown the characteristic redox PANI pairs, corresponding to the changes in its oxidized state. From charge-discharge analysis, linear capacitive behavior were measured, with capacitance values up to 438, 412, 313 e 266 F/g, for samples of PANI-HCl, PANI- HNO_3 , PANI- H_2SO_4 and PANI-TFA, respectively, that are well comparable to the ones found in literature. In addition, the capacitance retention seems to decrease in strong acids. Symmetrical pseudocapacitors were mounted using PANI-TFA and PANI- HNO_3 films, showing similar specific power (2.5 – 65 Wh/kg) and energy (183 – 1107 W/kg) densities, which are comparable to energy of lithium batteries and power of electrochemical capacitors.

Keywords: pseudocapacitor, specific capacitance, polyaniline, electropolymerization, energy density and power density.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de a) PANI granular (16 F/g e 5,73 Wh/kg, b) nanofibras de PANI (239 F/g e 43,2 Wh/kg) e c) nanotubos de PANI (147 F/g e 26,6 Wh/kg).....	27
Figura 2. Imagem de MEV mostrando a morfologia nanofibrilar da PANI, quando depositada pelo método potencioestático em 0,8 V vs SCE. Fonte: [7].	27
Figura 3. Diagrama de Ragone simplificado comparando as regiões de desempenho das principais classes de dispositivos de armazenamento de energia.....	31
Figura 4. Esquema ilustrativo de um capacitor de placas paralelas.	33
Figura 5. Configuração de um supercapacitor, mostrando de forma simplificada a dupla camada elétrica em cada interface eletrodo/eletrolito.	34
Figura 6. Estrutura da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrolito.	36
Figura 7. Pseudocapacitor do tipo I (a) voltamograma genérico para o eletrodo polimérico desdopado (linha contínua) e completamente dopado (linha tracejada). (b) curva de descarga a corrente constante para um pseudocapacitor polimérico (linha contínua) e para um capacitor ideal (linha tracejada - linear).	39
Figura 8. Pseudocapacitor do tipo II (a) voltamograma genérico para o eletrodo polimérico desdopado (linha contínua) e completamente dopado (linha tracejada). (b) curva de descarga a corrente constante para um pseudocapacitor polimérico (linha contínua) e para um capacitor ideal (linha tracejada-linear).	40
Figura 9. Pseudocapacitor do tipo III (a) voltamograma genérico para o eletrodo polimérico dopado tipo-n (linha contínua) e dopado tipo-p (linha tracejada). (b) curva de descarga a corrente constante para um pseudocapacitor polimérico (linha contínua) e para um capacitor ideal (linha tracejada-linear).	41
Figura 10. Estrutura de alguns polímeros condutores.	44
Figura 11.a) Orbitais do átomo de carbono na hibridização sp^2 . b) Ligações σ e π entre dois átomos de carbono de hibridização sp^2 . c) Exemplificação para a molécula de etileno (C_2H_4), onde os carbonos fazem duas ligações simples, σ , com os átomos de hidrogênio, e uma ligação dupla, σ e π , com o outro átomo de carbono.....	44
Figura 12. Evolução da estrutura de bandas de energia do PPy com a variação do nível de dopagem. a) Estado neutro, b) formação do polaron com baixo nível de dopagem, c) formação do bipolaron com médio nível de dopagem, d) formação de bandas bipolarônicas com alto nível de dopagem (acima de 30% em massa).	47

Figura 13. Mecanismo de polimerização da polianilina. Oxidação dos monômeros formando cátions radicais, acoplamentos destes radicais e propagação da cadeia polimérica.....	49
Figura 14. a) estrutura química do monômero anilina. b) estrutura química geral da polianilina não dopada, composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas reduzidas e oxidadas, respectivamente.....	50
Figura 15. Representação da forma base (não dopada) dos três estados de oxidação mais estudados da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina.	51
Figura 16. Esquema da protonação ácida da base esmeraldina para o sal esmeraldina.	52
Figura 17. Mecanismos de dopagem da polianilina: oxidação e protonação.	53
Figura 18. Voltamograma cíclico típico de um filme de polianilina em solução ácida, com a indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial. (solução aquosa com 1 mol l^{-1} de HCl, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).....	54
Figura 19. Célula eletroquímica de 3 eletrodos conectados a um potenciostato.	58
Figura 20. Representação esquemática das regiões de varredura na medida de perfilometria de contato.....	61
Figura 21. Voltamogramas individuais correspondentes aos 10 primeiros ciclos do processo de polimerização potenciodinâmica do filme de PANI- H_2SO_4 (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s).	70
Figura 22. Voltamogramas correspondentes aos 10 primeiros ciclos do processo de polimerização potenciodinâmica do filme de PANI- H_2SO_4 (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s).....	71
Figura 23. a) Gráfico de carga em função do tempo para o processo de polimerização potenciodinâmica do filme de PANI- H_2SO_4 (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s); b) usando a função “peak analyzer” do programa Origin, foi possível separar a contribuição da carga de deposição e da carga redox.....	72
Figura 24. Voltamogramas dos 10 primeiros ciclos do processo de polimerização potenciodinâmica (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s) dos filme de PANI na presença de 0,1 M de anilina e a) 0,5 M de HCl; b) 0,5 M de HNO_3 ; c) 0,5 M de TFA ou d) 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA.	74
Figura 25. Voltamogramas do primeiro ciclo do processo de polimerização potenciodinâmica (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s) dos filme de a) PANI-HCl; b) PANI- HNO_3 e c) PANI-TFA	75
Figura 26. Voltamogramas do primeiro ciclo do processo de polimerização potenciodinâmica (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s) dos filme de PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl; PANI- HNO_3 e PANI-TFA em b) temos o comportamento apenas da varredura direta (meio ciclo).....	76
Figura 27. a) Voltamogramas do décimo ciclo do processo de polimerização potenciodinâmica (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s) dos filmes de PANI-	

H ₂ SO ₄ , PANI-HCl; PANI-HNO ₃ e PANI-TFA; b) carga total depositada em função do ciclo de varredura.	77
Figura 28. Representação dos ânions dopantes: a) íon cloreto, (b) íon sulfato e (c) íon CF ₃ COO ⁻ e (d) íon nitrato, em suas 3 formas ressonantes.	78
Figura 29. Transientes de corrente (V= 0,8 V vs SCE) dos filmes de PANI utilizando eletrólitos aquosos com 0,1 M de anilina e 0,5 M do ácido em questão (H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ ou TFA) ou 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA.	81
Figura 30. Instantes iniciais dos transientes de corrente (V= 0,8 V vs SCE) dos filmes de PANI, utilizando eletrólitos aquosos com (a) 0,1 M de anilina e 0,5 M do ácido em questão (H ₂ SO ₄ , HCl ou HNO ₃) ou 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA e (b) detalhe do transiente de corrente somente para PANI-HNO ₃	82
Figura 31. Carga em função do tempo para as deposições potencioestáticas (V= 0,8 V vs SCE) dos filmes de PANI usando diferentes eletrólitos.	83
Figura 32. Imagens de MEV dos filmes de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HNO ₃ , PANI-HCl e PANI-TFA depositados em 0,8 V (vs SCE) com cargas de 500 mC.	85
Figura 33. Histogramas dos diâmetros das fibras de PANI. Os diâmetros foram estimados como programa <i>ImageJ</i> a partir das imagens de MEV de 15.000X.	87
Figura 34. Imagens de MEV com aumentos de 1.500 X do filme de PANI-TFA depositados em 0,8 V (vs SCE) sobre ITO (A=0,28 cm ²), com carga de 500 mC.	88
Figura 35. Imagens de MEV dos filmes de PANI-TFA depositados em 0,8 V (vs SCE) sobre ITO (A=0,28 cm ²), com cargas de 500, 400, 300, 200 e 100 mC.	89
Figura 36. Perfil de varredura na superfície dos filmes de PANI-HCl preparados potencioestaticamente (0,8 V vs SCE).	91
Figura 37. Espessura em função da carga para os filmes de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA.	93
Figura 38. Respostas da microbalança de cristal de quartzo ao processo de eletropolimerização potencioestática (V= 0,8 V) dos filmes de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-TFA e PANI-HNO ₃ . Em (a) gráfico da variação de frequência em função da carga de polimerização, e em (b) região com resposta linear da frequência em função da carga.	98
Figura 39. Gráfico da massa em função da carga de polimerização para os filmes de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-TFA e PANI-HNO ₃ depositados potencioestaticamente. Em (a) região de filmes finos, resposta linear da massa com a carga, e em (b) toda região de cargas testadas (filmes finos e espessos).	99
Figura 40. Comportamento linear da massa em função da carga de polimerização onde as linhas contínuas representam as massas encontradas	

teoricamente e as linhas pontilhadas a extensão da razão massa/carga encontrada no ajuste linear na região de filmes finos.....	101
Figura 41. Voltamogramas dos filmes com 500 mC de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA em solução aquosa livre de monômero com 0,5 M do mesmo ácido utilizado na síntese do filme, realizados a 10 mV/s.....	103
Figura 42. Voltamogramas com diferentes taxas de varredura dos filmes com 500 mC de (a) PANI-H ₂ SO ₄ , (b) PANI-HCl, (c) PANI-HNO ₃ e (d) PANI-TFA. Eletrólito aquoso com 0,5 M do mesmo ácido utilizado na síntese do filme.....	106
Figura 43. Dependência da densidade de corrente de pico em função da taxa de varredura para os filmes com 500 mC de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA. Em (a) pico de oxidação A e (b) pico de redução C'.....	107
Figura 44. Gráfico da capacitância específica em função da taxa de varredura para os filmes com 500 mC de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA.....	108
Figura 45. Voltamogramas cíclicos do filme de PANI-TFA com 500 mC em diferentes intervalos de potencial. Eletrólito aquoso com 0,5 M de TFA.....	109
Figura 46. Teste de ciclabilidade por voltametria cíclica (100 ciclos a 50 mV/s) para os filmes com 500 mC de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA em eletrólitos aquosos com 0,5 M do mesmo ácido utilizado na síntese.....	111
Figura 47. Testes de ciclabilidade por voltametria cíclica dos filmes com 500 mC de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA. Em (a) capacitância em função do número de ciclos e (b) C/C ₀ em função do número de ciclos, onde C ₀ é a capacitância do primeiro ciclo de varredura para cada filme.....	112
Figura 48. (a) Teste de ciclabilidade (100 ciclos, 50 mV/s) por voltametria cíclica do filme de PANI-H ₂ SO ₄ no intervalo de -0,2 V a 0,6 V. (b) C/C ₀ em função do número de ciclos.....	113
Figura 49. Curvas de carga/descarga a densidade de corrente constante de 1 mA/cm ² para o filme de PANI-HNO ₃ , com carga de 500 mC, em eletrólito aquoso com 0,5 M de HNO ₃ . Em (a) diferentes limites superiores e (b) diferentes limites inferiores.....	114
Figura 50. Curvas de carga/descarga com diferentes correntes para os filmes com 500 mC de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA, realizadas em eletrólitos com 0,5 M do mesmo ácido da síntese.....	115
Figura 51. Gráfico da capacitância específica em função da densidade de corrente de descarga, para os filmes com 500 mC de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA.....	117

Figura 52. Curvas de carga/descarga ($j = 0,75 \text{ mA/cm}^2$) para os filmes de PANI-TFA com diferentes cargas de deposição, realizadas em eletrólito aquoso com 0,5 M de TFA.....	120
Figura 53. Gráficos (a) da capacitância e (b) da capacitância específica (F/g) em função da carga de deposição para os filmes de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA. Valores obtidos pelas curvas de descarga a densidade de corrente constante de 0,75 mA/cm ²	120
Figura 54. Testes de ciclabilidade por carga/descarga (100 ciclos a 0,75 mA/cm ²) para os filmes com 500 mC de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA, em eletrólitos aquosos com 0,5 M do mesmo ácido utilizado na síntese.....	121
Figura 55. Retenção da capacitância (C/C_0) em função do número de ciclos, onde C_0 é a capacitância do primeiro ciclo de carga/descarga para cada filme.....	122
Figura 56. (a) Voltamogramas a 25 mV/s, em diferentes intervalos de potencial para o pseudocapacitor simétrico PANI-HNO ₃ 0,5 M de HNO ₃ PANI-HNO ₃ . (b) Voltamograma individual do filme de PANI-HNO ₃ a 25 mV/s.....	125
Figura 57. Curvas de carga/descarga para o sistema PANI-HNO ₃ 0,5 M de HNO ₃ PANI-HNO ₃ . Em (a) diferentes limites de potencial e $j = 1 \text{ mA/cm}^2$. Em (b) diferentes densidades de corrente para o limite de -0,6 a 0,6 V....	127
Figura 58. (a) Diagrama de Ragone de DP em função de DE para os diferentes testes de carga/descarga, com o sistema PANI-HNO ₃ 0,5 M de HNO ₃ PANI-HNO ₃ . (b) Retenção da capacitância (C/C_0) em função do número de ciclos, onde C_0 é a capacitância do primeiro ciclo de carga/descarga do pseudocapacitor simétrico.....	129
Figura 59. (a) Voltamogramas a 25 mV/s, em diferentes intervalos de potencial para o pseudocapacitor simétrico PANI-TFA 0,5 M de TFA PANI-TFA. (b) Voltamograma individual do filme de PANI-TFA a 25 mV/s...	129
Figura 60. (a) Testes de carga/descarga para o sistema PANI-TFA 0,5 M de TFA PANI-TFA usando diferentes limites de potencial e $j = 1 \text{ mA/cm}^2$. (b) Ciclabilidade por carga/descarga entre -0,6 a 0,6 V e 1 mA/cm ² . C_0 é a capacitância do primeiro ciclo de carga/descarga do pseudocapacitor simétrico.....	131
Figura 61. Diagrama de Ragone de DP em função de DE para os pseudocapacitores simétricos de PANI-TFA 0,5 M de TFA PANI-TFA e PANI-HNO ₃ 0,5 M de HNO ₃ PANI-HNO ₃ . Resultados extraídos das curvas de descarga, com densidade de corrente de 1 mA/cm ² , em diferentes intervalos de operação do sistema (de -0,2 a 0,2 V, até -1 a 1 V).....	132
Figura 62. Inserção dos resultados obtidos nesta tese em Diagramas de Ragone da literatura. (a) Referência [88] (b) Referência [89].....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos diferentes polímeros condutores e seus respectivos valores de capacitância específica (C_{esp}).....	25
Tabela 2. Valores médios de espessura e rugosidade resultantes das medidas de perfilometria dos filmes de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA preparados com diferentes cargas.	92
Tabela 3. Valores de área superficial e volume de poros para os filmes de PANI.	94
Tabela 4. Valores teóricos para a massa equivalente e massa total, calculados para os filmes de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA, com cargas de 100 a 500 mC. Na última coluna temos os valores calculados para o filme de PANI sem considerar a massa do ânion dopante.	97
Tabela 5. Valores de potencial e densidade de corrente encontrados para os picos anódicos e catódicos nos voltamogramas dos filmes de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA (Figura 21). Valores da carga de oxidação (Q^+) e carga de redução (Q^-) também são apresentados ao final da tabela.	104
Tabela 6. Valores de carga e capacitância para o filme de PANI-TFA, com 500 mC, obtidos a partir dos voltamogramas à taxa de 25 mV/s, em eletrólito aquoso com 0,5 M de TFA.....	110
Tabela 7. Tempos de carga e descarga e capacitância para os filmes com 500 mC de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA.	116
Tabela 8. Capacitância específica dos filmes de PANI-H ₂ SO ₄ , PANI-HCl, PANI-HNO ₃ e PANI-TFA com carga de 500 mC, considerando as massas estimadas por 4 métodos diferentes.	118
Tabela 9. Valores de carga e capacitância para o pseudocapacitor simétrico PANI-HNO ₃ 0,5 M de HNO ₃ PANI-HNO ₃ , obtidos a partir dos voltamogramas em diferentes intervalos de potenciais.	126
Tabela 10. Informações extraídas dos testes de carga/descarga com o pseudocapacitor simétrico PANI-HNO ₃ 0,5 M de HNO ₃ PANI-HNO ₃ . .	127
Tabela 11. Valores de carga e capacitância para o pseudocapacitor simétrico PANI-TFA 0,5 M de TFA PANI-TFA, obtidos a partir dos voltamogramas em diferentes intervalos de potenciais.	130
Tabela 12. Informações extraídas dos testes de carga/descarga com o pseudocapacitor simétrico PANI-TFA 0,5 M de TFA PANI-TFA.	131

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET = Brunauer, Emmett e Teller (determinação de área superficial)
BJH = Barret, Joyner e Halenda (determinação de volume de poros)
 C_{dl} = capacitância da dupla camada elétrica
 C_{esp} = capacitância específica (unidade F/g)
 C_{ps} = pseudocapacitância
CV = cyclic voltammetry (voltametria cíclica)
DE = densidade de energia
DP = densidade de potência
EDLC = *Electrical Double-layer Capacitor* (Capacitor de dupla camada elétrica)
EIE = Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
HCl = ácido clorídrico
HNO₃ = ácido nítrico
H₂SO₄ = ácido sulfúrico
MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura
MECQ = Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo
 M_M = massa molar do monômero
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
PT = politiofeno
PEDOT = poli (3,4 – etileno – dioxitiofeno)
SCE = *Saturated Calomel Electrode* (eletrodo de calomelano saturado)
RuO₂ = óxido de Rutênio
TFA = ácido trifluoroacético
 ΔE = intervalos de potencial das reações de dopagem/desdopagem
 γ = nível de dopagem
 η = eficiência coulômbica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 MOTIVAÇÕES	24
1.2 OBJETIVOS E METODOLOGIAS	28
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE	29
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	31
1.4 SUPERCAPACITORES	31
1.4.1 Capacitância da dupla camada elétrica.....	32
1.4.2 Pseudocapacitância.....	37
1.4.3 Pseudocapacitores baseados em polímeros condutores. 39	
1.5 POLÍMEROS CONDUTORES	42
1.5.1 Origem da condutividade dos nos polímeros condutores 43	
1.5.2 Síntese eletroquímica dos polímeros condutores	47
1.5.3 Polianilina	49
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	57
1.6 SUBSTRATO E REAGENTES.....	57
1.7 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS FILMES DE PANI	57
1.7.1 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo	59
1.8 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	59
1.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	59
1.8.2 Perfilometria	60
1.8.3 Análise de área superficial (BET).....	61
1.9 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	62
1.9.1 Voltametria Cíclica	62
1.9.2 Carga/Descarga a corrente constante	63
1.9.3 Testes de Ciclablidade.....	64
1.10 PSEUDOCAPACITOR SIMÉTRICO DE PANI	64

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
1.11 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS FILMES DE PANI.....	67
1.11.1 Método Potenciodinâmico	68
1.11.2 Método Potenciostático	80
1.12 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	84
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	84
4.2.2 Perfilometria	90
4.2.1 Análise de área superficial (BET).....	94
1.13 DETERMINAÇÃO DA MASSA DOS FILMES DE PANI	95
4.3.1 Método Teórico	96
4.3.2 Microbalança de Cristal de Quartzo	97
1.14 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	102
4.4.1 Voltametria Cíclica	102
4.4.2 Teste de ciclabilidade por voltametria cíclica	110
4.4.3 Curvas de Carga/Descarga a corrente constante.....	113
4.4.4 Testes de ciclabilidade por carga/descarga	121
1.15 CARACTERIZAÇÃO DO PSEUDOCAPACITOR.....	123
4.5.1 PANI-HNO ₃ 0,5 M de HNO ₃ PANI-HNO ₃	124
4.5.2 PANI-TFA 0,5 M de TFA PANI-TFA	129
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	135
6 REFERÊNCIAS	141

1 INTRODUÇÃO

O interesse na produção e no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia tem crescido enormemente no último século, motivado, principalmente, pela grande expansão dos aparelhos eletrônicos portáteis tais como microcomputadores, celulares, smartphones, ipod, iphone, entre outros. Em um processo típico de armazenamento de energia, uma forma de energia é convertida em outra, que pode ser armazenada e liberada para o uso quando necessário. Os principais dispositivos utilizados para armazenar energia elétrica são as baterias, células a combustível, capacitores convencionais e os supercapacitores. A escolha de uma fonte de energia portátil depende da aplicação que esta terá, a qual irá impor as condições de funcionamento, tais como potência, energia, tempo de resposta, volume e peso necessários para seu melhor desempenho [1, 2].

Neste contexto, os supercapacitores são dispositivos promissores, pela sua habilidade de armazenar uma quantidade de energia maior que os capacitores convencionais e de entregar esta energia com mais rapidez, maior potência, que as baterias [3]. Ou seja, eles são a classe de dispositivos que apresentam o melhor comportamento, considerando-se ao mesmo tempo densidade de energia (DE) e densidade de potência (DP) [4].

O principal mecanismo de armazenamento de energia dos supercapacitores está associado aos efeitos de carregamento da dupla camada elétrica formada na interface entre o eletrodo e o eletrólito [4]. O primeiro modelo utilizado para explicar a redistribuição dos íons perto da superfície de um eletrodo metálico foi proposto por Helmholtz em 1853. A aplicação deste efeito para o armazenamento de energia demorou mais de um século para ocorrer. A primeira patente data de 1957, na qual um capacitor eletroquímico, baseado em carbono de alta área superficial foi descrito por Becker da *General Electric Company*. Depois, em 1969, as primeiras tentativas para colocar estes dispositivos no mercado foram realizadas pela SOHIO [3, 5]. Portanto, a percepção de que a dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito pode armazenar uma quantidade razoável de energia, juntamente com o desenvolvimento de materiais com elevada área superficial, tornou a aplicação deste efeito em algo tecnologicamente muito interessante e abriu um novo campo de pesquisa [6].

Com base nisto, o primeiro material utilizado como eletrodo de supercapacitor foi o carbono de alta área superficial. Este tipo de

supercapacitor baseia-se apenas nos efeitos capacitivos da dupla camada elétrica, sem a ocorrência de reações faradaicas, ou seja, não ocorre transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito. Atualmente é um consenso classificar este tipo de supercapacitor como capacitor de dupla camada elétrica (EDLC do inglês *Electrical Double-layer Capacitor*) [3, 6]. O valor máximo de capacitância específica estimado para o eletrodo de carbono ativado é de 320 F/g [7].

Posteriormente, percebeu-se que a capacidade de armazenamento de carga poderia ser aumentada se a carga puramente capacitiva, oriunda da dupla camada elétrica, fosse complementada por uma carga faradaica, resultante de rápidas reações eletroquímicas, dando origem ao que é chamado de pseudocapacitância [1, 4, 8]. Para alcançar este efeito, alguns óxidos de metais de transição e alguns polímeros condutores passaram a ser utilizados em supercapacitores. Dentro os óxidos de metais de transição um dos mais utilizados é o óxido de Rutênio (RuO_2) que devido à contribuição da pseudocapacitância, alcança valores de capacitância específica de aproximadamente 1000 F/g [9]. No entanto, o elevado custo de produção do RuO_2 inibe sua aplicação comercial. Neste sentido, os polímeros condutores se destacam, pois, também, apresentam elevados valores de capacitância específica e seu custo de produção é inferior aos óxidos de metais de transição. Por exemplo, o valor teórico estimado para a polianilina pura é de aproximadamente 1300 F/g [10], e os valores experimentais são relatados entre 160 e 815 F/g [7].

Este tipo de dispositivo, no qual o armazenamento de energia não é mais puramente capacitivo e ocorre uma transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito, é classificado como pseudocapacitor ou supercapacitor redox [1, 4, 8].

Neste contexto, o presente trabalho se propõe em fabricar e caracterizar filmes poliméricos, especificamente filmes de polianilina preparados por eletropolimerização, visando a aplicação destes filmes como eletrodos de pseudocapacitores. Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN) do Departamento de Física da UFSC, sendo o primeiro estudo do grupo com supercapacitores e polianilina. As motivações para o desenvolvimento deste trabalho, objetivos e organização desta tese serão apresentados nas próximas seções.

1.1 MOTIVAÇÕES

As primeiras propostas de utilização de polímeros condutores em pseudocapacitores datam de meados de 1990 [11]. As vantagens em utilizar esta classe de materiais consistem em: (i) seus processos

eletroquímicos de oxidação e redução, conhecidos como processos de dopagem e desdopagem, são reversíveis, o que permite o armazenamento de carga através da pseudocapacitância; (ii) a carga é armazenada em todo volume do material e não apenas na superfície, como no caso dos supercapacitores à base de carbono; (iii) apresentam altos valores de condutividade no estado dopado; e (iv) facilidade de síntese, principalmente na forma de filmes finos, e custo de produção bem inferior aos óxidos de metais de transição [6, 8, 11, 12].

Os polímeros condutores mais estudados para utilização em pseudocapacitores são o polipirrol (PPy), a polianilina (PANI) e derivados do politiofeno (PT), como o poli(3,4-etileno-dioxitiofeno) (PEDOT) [1, 11]. A Tabela 1 mostra os valores teóricos de capacitância específica (C_{esp}) para estes polímeros [13].

Tabela 1. Propriedades dos diferentes polímeros condutores e seus respectivos valores de capacitância específica (C_{esp}).

<i>Polímero condutor</i>	M_M (g mol ⁻¹)	γ	ΔE (V)	C_{esp} (F g ⁻¹)
<i>PANI</i>	93	0,50	0,7	750
<i>PPy</i>	67	0,33	0,8	620
<i>PT</i>	84	0,33	0,8	485
<i>PEDOT</i>	142	0,33	1,2	210

M_M é a massa molar do monômero, γ é o nível de dopagem e ΔE o intervalos de potencial envolvendo as reações de dopagem/desdopagem.

Fonte: [13].

Observa-se que a PANI apresenta o maior valor de capacitância específica devido seu alto nível de dopagem ($\gamma = 0,5$), em comparação aos outros polímeros [13, 14]. O nível de dopagem fornece a razão molar de ânions dopantes por unidades monoméricas, os valores apresentados na Tabela 1 são os valores típicos encontrados para estes polímeros nos seus estados condutivos [14]. Nos valores da Tabela 1 não foi levada em conta a contribuição da capacitância da dupla camada elétrica, o qual pode ser de no máximo 320 F/g (por analogia ao valor encontrado para o carbono de alta área superficial) [10].

Outra vantagem da polianilina é que, em princípio, seu nível de dopagem, γ , pode variar continuamente de 0 até 1, resultando em diferentes graus de oxidação do polímero e em valores ainda maiores de C_{esp} . Os estados de oxidação da PANI mais conhecidos são: leucoesmeraldina ($\gamma = 0$, forma completamente reduzida), esmeraldina ($\gamma = 0,5$, forma semi-oxidada e condutiva) e pernigranilina ($\gamma = 1$, forma completamente oxidada) [15]. A presença destes três estados de oxidação

leva à existência de dois pares redox no voltamograma da PANI. Na Tabela 1 a capacitância específica foi estimada considerando apenas um par redox, ou seja, a transição entre leucoesmeraldina para o estado esmeraldina. Peng et. al. calcularam teoricamente a capacitância específica da PANI, considerando a transição do estado completamente desdopado para o completamente dopado (leucoesmeraldina para pernigranilina, envolvendo os dois pares redox), e o valor estimado por eles foi de 1284 F/g [10].

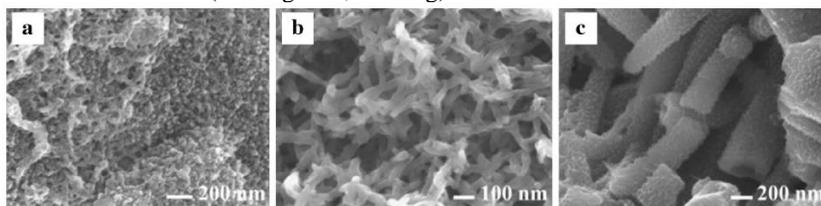
Além do elevado valor de capacitância específica, a polianilina é um dos polímeros condutores mais estudados, devido à sua excelente estabilidade química em condição ambiente, facilidade de síntese, baixo custo do monômero e, principalmente, pelo seu mecanismo único de dopagem por protonação [7, 15]. Desta forma, a dopagem da PANI, em meios ácidos, pode ocorrer tanto por oxidação, quanto por protonação. Por estes motivos, a polianilina foi o material escolhido para desenvolver os estudos com pseudocapacitores propostos nesta tese.

Após a escolha do material, é importante observar que o desempenho do supercapacitor é fortemente influenciado pela morfologia do eletrodo. A habilidade de armazenar energia depende da acessibilidade dos íons presentes no eletrólito ao material do eletrodo, sendo que a relação entre os tamanhos dos íons e os poros do eletrodo deve ser otimizada, de forma a facilitar a difusão dos íons e, conseqüentemente, aumentar a transferência de carga no caso faradaico, ou a formação da dupla camada elétrica, no caso capacitivo [3, 4].

Neste contexto, há um crescente número de trabalhos científicos que propõem melhorar o desempenho dos supercapacitores através de mudanças na morfologia dos eletrodos, como por exemplo, por meio da nanoestruturação dos filmes [1, 16-19]. Materiais nanoestruturados utilizados como eletrodos são de grande importância, pois apresentam alta área superficial, o que aumenta a superfície eletroquimicamente ativa e, conseqüentemente, o armazenamento de energia.

A influência da morfologia da PANI no seu desempenho eletroquímico foi relatada no artigo de Gedela et. al [20], onde a polianilina foi sintetizada quimicamente com três diferentes morfologias: granular, nanofibrilar e em nanotubos (Figura 1). Os autores verificaram que a PANI nanofibrilar apresentou melhor condutividade elétrica e, conseqüentemente, maior capacitância e maior densidade de energia que as outras morfologias.

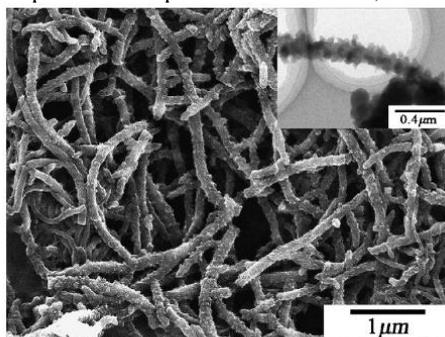
Figura 1. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de a) PANI granular (16 F/g e 5,73 Wh/kg, b) nanofibras de PANI (239 F/g e 43,2 Wh/kg) e c) nanotubos de PANI (147 F/g e 26,6 Wh/kg).



Fonte: [20].

Huang e Kaner descrevem em seu artigo que a morfologia da polianilina é intrinsecamente nanofibrilar [21]. No entanto, durante as sínteses químicas convencionais, devido à grande quantidade de reagente, a reação prossegue para uma fase de aglomeração, onde a morfologia perde sua característica intrínseca. É necessário controlar a cinética do processo de forma a favorecer o crescimento fibrilar e evitar a formação de aglomerados com crescimento desordenado. No caso da síntese eletroquímica, temos métodos galvanostáticos, potenciostáticos ou potenciodinâmicos, que podem resultar em diferentes morfologias [22, 23]. Li et. al. obtiveram polianilina com morfologia nanofibrilar através da deposição potenciostática em 0,8 V vs SCE [7]. A Figura 2 mostra uma imagem de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme produzido neste artigo. Os autores encontraram valores de capacitância específica para esta morfologia entre 445 e 608 F/g, dependendo do método de caracterização usado (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), voltametria ou carga/descarga) [7].

Figura 2. Imagem de MEV mostrando a morfologia nanofibrilar da PANI, quando depositada pelo método potenciostático em 0,8 V vs SCE. Fonte: [7].



Portanto, além da vantagem em desempenho eletroquímico, a morfologia fibrilar apresenta a vantagem de que, quando satisfeitas as condições ideais, ela se forma naturalmente sem a necessidade de usar qualquer agente direcional para seu crescimento, como moldes que exigem futuros tratamentos para sua remoção, ou surfactantes que modificam as propriedades elétricas do polímero. Portanto, neste trabalho pretende-se sintetizar a PANI eletroquimicamente na morfologia fibrilar. Espera-se que esta morfologia porosa facilite o acesso dos íons ao eletrodo de PANI e, conseqüentemente, a troca de carga durante os processos redox, resultando, assim, em uma alta capacitância específica.

1.2 OBJETIVOS E METODOLOGIAS

O objetivo geral deste trabalho é realizar a síntese de filmes de polianilina e a caracterização morfológica e eletroquímica destes filmes, visando a sua aplicação como eletrodos de pseudocapacitores.

Os objetivos específicos consistem em:

- (i) Estudar a influência do ânion dopante na síntese e no comportamento eletroquímico dos filmes;
- (ii) Buscar um método de síntese que resulte em uma morfologia nanofibrilar;
- (iii) Escolher os filmes com melhores desempenhos para testá-los na configuração de um pseudocapacitor simétrico.

Para alcançar estes objetivos serão utilizadas as seguintes metodologias:

- (i) A síntese eletroquímica da PANI deve ocorrer em soluções ácidas. Diferenças no tamanho e na carga dos íons dopantes podem resultar em filmes com comportamentos distintos. Os ácidos H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e TFA, por possuírem íons (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- ou CF_3COO^-) com diferentes características foram escolhidos para testar a deposição eletroquímica da PANI com o objetivo de analisar a influência do ânion dopante na síntese, no comportamento eletroquímico e na morfologia dos filmes produzidos.
- (ii) Serão testados os métodos de deposição potencioestático e potenciodinâmico buscando favorecer o crescimento da PANI com a morfologia fibrilar. Espera-se que esta morfologia porosa facilite o acesso dos íons ao eletrodo de PANI e, conseqüentemente, a troca de carga durante os processos redox, resultando, assim, em uma alta capacitância específica.

(iii) A caracterização morfológica dos filmes será feita por microscopia eletrônica de varredura, perfilometria e análise de área superficial (BET).

(iv) A caracterização eletroquímica será realizada através de voltametrias cíclicas, curvas de carga/descarga a corrente constante e testes de ciclabilidade. Todas estas técnicas fornecem informações sobre a capacitância dos filmes.

(v) Escolha dos dopantes que resultaram em filmes com os melhores desempenhos eletroquímicos, e como último objetivo, realizar a caracterização destes filmes na configuração de um pseudocapacitor simétrico, de forma a obter a capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência do sistema.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese está estruturada em cinco capítulos. O presente capítulo apresentou uma introdução do tema de estudo, as motivações e os objetivos do projeto. No Capítulo 2, CONCEITOS FUNDAMENTAIS, serão descritos os mecanismos de funcionamento dos supercapacitores, enfatizando a aplicação dos polímeros condutores nestes dispositivos. As propriedades da polianilina, também serão abordadas neste capítulo. O Capítulo 3, PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS, descreve os materiais, equipamentos e técnicas experimentais utilizadas neste projeto. O Capítulo 4, RESULTADOS E DISCUSSÕES, reúne os principais resultados desta tese sobre a fabricação e caracterização dos filmes de polianilina com os quatro ácidos escolhidos. Por fim, o Capítulo 5, CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS, resume as conclusões obtidas, discute a relevância dos resultados e faz sugestões para trabalhos futuros.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

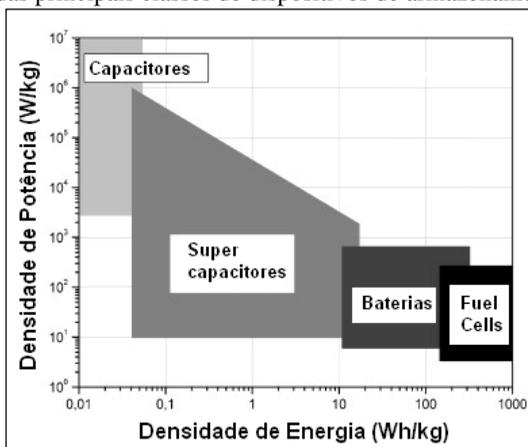
Neste capítulo os supercapacitores serão discutidos, enfatizando a aplicação dos polímeros condutores nestes sistemas, onde será explicada a formação da dupla camada elétrica e da pseudocapacitância. As propriedades e técnicas de síntese dos polímeros condutores também serão discutidas, com ênfase na polianilina.

1.4 SUPERCAPACITORES

Os principais parâmetros que caracterizam um dispositivo de armazenamento de energia são: densidade de energia (DE) expresso em Watts hora por quilograma (Whkg^{-1}), e densidade de potência (DP) expresso em Watts por quilograma (W kg^{-1}). A DE descreve a quantidade de energia que está disponível para o uso, e a DP mostra a rapidez com que esta energia pode ser liberada. Estes dois fatores são determinantes na escolha de um dispositivo para uma aplicação específica [2, 24].

O Diagrama de Ragone mostra os valores de DP em função de DE e serve para comparar as regiões de desempenhos dos diferentes dispositivos de armazenamento de energia (Figura 3) [2, 3].

Figura 3. Diagrama de Ragone simplificado comparando as regiões de desempenho das principais classes de dispositivos de armazenamento de energia



Fonte: [2].

Percebe-se uma tendência das diferentes classes de dispositivos se alinharem em uma reta decrescente, onde a quantidade de energia armazenada decai com o aumento da demanda por potência. Portanto, os

atuais sistemas de armazenamento de energia possuem uma limitação para aplicações que exijam, ao mesmo tempo, alta DE e alta DP [24].

Os supercapacitores são os dispositivos que apresentam o melhor comportamento, considerando ao mesmo tempo a densidade de energia e a densidade de potência. Os capacitores convencionais são geralmente constituídos por duas placas paralelas condutoras separadas por um material dielétrico e apresentam capacitâncias da ordem de μF a mF . Os supercapacitores são capacitores eletroquímicos que, ao invés de possuírem um material dielétrico entre suas placas condutoras, possuem um eletrólito (condutor iônico). Eles são chamados de supercapacitores, devido aos seus elevados valores de capacitância, da ordem de centenas a milhares de Farads, e à sua maior capacidade de armazenamento de energia em relação aos capacitores dielétricos convencionais [1, 11, 24].

É preciso ficar atento à nomenclatura utilizada, pois os capacitores eletroquímicos são conhecidos por uma grande variedade de nomes: supercapacitores, ultracapacitores, capacitores de dupla camada elétrica, supercapacitores redox, pseudocapacitores, entre outros. Os diferentes nomes refletem pequenas diferenças no modo de funcionamento, nos materiais constituintes e no design destes dispositivos [3-5].

Independentemente do nome utilizado, o principal mecanismo de armazenamento de energia destes dispositivos está associado 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 [1, 6]. Os detalhes sobre estes dois mecanismos de armazenamento de energia serão discutidos a seguir.

1.4.1 Capacitância da dupla camada elétrica

Um capacitor é um dispositivo constituído por duas placas condutoras separadas por um material dielétrico (isolante). Quando uma diferença de potencial é aplicada entre as placas condutoras, cargas elétricas de sinais opostos se acumulam nas respectivas placas e surge um campo elétrico estático entre elas (da placa positiva para a placa negativa). O acúmulo de carga no capacitor é um efeito puramente capacitivo [24, 25].

A capacitância (C) é a propriedade que estes dispositivos têm de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático e é definida por:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

onde Q é o módulo da carga armazenada em cada placa, em Coulombs (C), e V é a diferença de potencial entre as placas, em Volts (V). No Sistema Internacional de unidades a capacitância é medida em Farad (F).

A energia armazenada em um capacitor encontra-se acumulada no campo elétrico dele, e pode ser liberada para uso na descarga do capacitor.

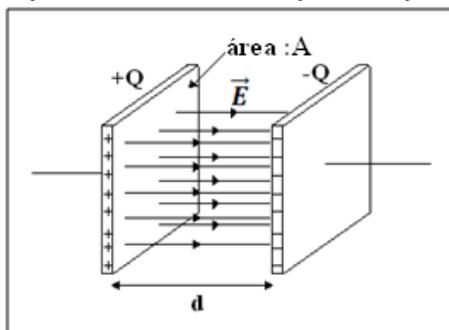
$$E = \frac{Q^2}{2C} = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} QV \quad (2)$$

Para um capacitor de placas paralelas de área A , separadas por uma distância d , como ilustrado na Figura 4, a capacitância é dada pela equação:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (3)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e ϵ_r é constante dielétrica relativa do material existente entre as placas. A capacitância, neste caso, depende apenas dos fatores geométricos [24].

Figura 4. Esquema ilustrativo de um capacitor de placas paralelas.



Fonte: [24].

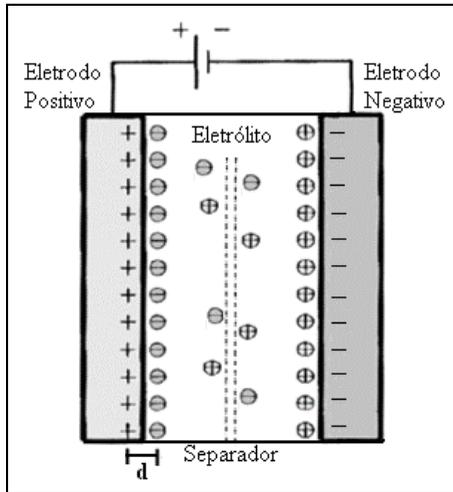
No caso dos supercapacitores, o material que preenche o espaço entre as placas condutoras não é mais um isolante, mas um eletrólito, ou seja, um condutor de íons [11]. Estes íons, por serem eletricamente carregados, sofrem uma atração ou repulsão pelas placas condutoras, denominadas agora de eletrodos. Ou seja, quando um eletrodo é imerso em uma solução eletrolítica, 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 de dupla camada elétrica, com uma camada na superfície do eletrodo (rearranjo dos elétrons) e a outra camada no eletrólito (rearranjo dos íons) [26, 27]. Estas duas camadas

carregadas se comportam como um capacitor de placas paralelas, sendo que a capacitância pode ser estimada pela equação (3), onde d corresponde, agora, à espessura da dupla camada elétrica e ϵ_r é a constante dielétrica relativa do eletrólito [5].

A espessura desta dupla camada depende da concentração do eletrólito e do tamanho dos íons, sendo da ordem de 5 a 10 Å para eletrólitos concentrados [2, 5]. Esta espessura é extremamente fina quando comparada à distância de separação entre as placas dos capacitores dielétricos convencionais. Portanto, em um supercapacitor o valor da capacitância, C , é levado ao extremo devido à pequena separação d entre as cargas eletrônicas e iônicas na interface eletrodo/eletrólito, além de que, normalmente, são utilizados materiais porosos para a confecção do eletrodo, resultando em uma alta área superficial, A [3].

Na Figura 5 observa-se um esquema ilustrativo de um supercapacitor, com a formação da dupla camada elétrica em cada uma das interfaces eletrodo/eletrólito.

Figura 5. Configuração de um supercapacitor, mostrando de forma simplificada a dupla camada elétrica em cada interface eletrodo/eletrólito.



Fonte:[2].

Resumidamente, tem-se a formação de dois capacitores (um em cada eletrodo) conectados em série, sendo que a capacitância total do supercapacitor é dada pela equação:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (4)$$

onde C_1 e C_2 são as capacitâncias da dupla camada elétrica do primeiro e do segundo eletrodo, respectivamente [5].

Na Figura 5, a estrutura da dupla camada está representada de forma bastante simplificada apenas para ajudar a mostrar a configuração de um supercapacitor. A seguir será explicado com mais detalhes como ocorre esta redistribuição de carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito

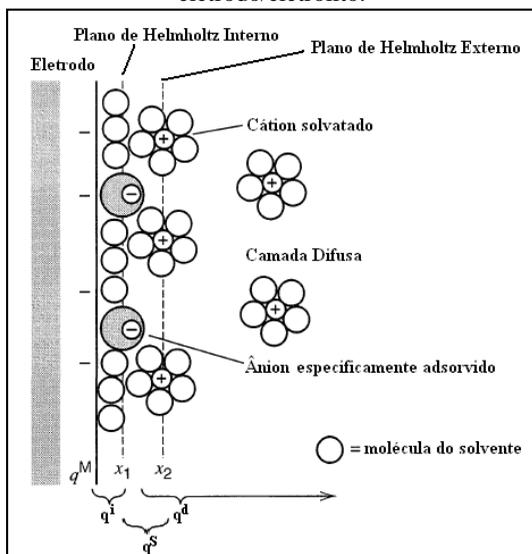
O primeiro modelo para descrever a estrutura física da dupla camada foi proposto por Helmholtz em 1853. Este modelo inicial apresentou algumas limitações e, ao longo de anos, outros pesquisadores, como Gouy, Chapman, Stern e Graham foram sugerindo modificações para melhor adaptá-lo aos resultados experimentais [6]. O modelo para dupla camada elétrica resultante das contribuições destes pesquisadores ainda é bem aceito atualmente e vamos nos limitar à sua explicação, embora modelos mais modernos e completos já tenham sido propostos.

Primeiramente, é necessário compreender as interações que ocorrem entre o íon e o eletrodo, entre o solvente e o íon, e entre o solvente e o eletrodo. O principal solvente da maioria dos eletrólitos é a água, por isso a usaremos como exemplo. A molécula de água, H_2O , possui uma estrutura polarizada, ou seja, o centro de carga negativa não coincide com o centro de carga positiva, de forma que ela se comporta como um dipolo, e, portanto, possui uma tendência de se reorientar de acordo com as linhas de campo elétrico na sua vizinhança. Os íons presentes no eletrólito são eletricamente carregados, e por isso existe um campo elétrico em torno deles. Portanto, um certo número de moléculas de água (dipolos) tendem a reorientar as suas direções ao longo das linhas do campo elétrico do íon. Estas moléculas de água formam então uma blindagem ao redor do íon, chamado de primeiro nível de solvatação, e seguem o íon durante o seu movimento através da solução. Os íons que possuem moléculas de solvente agregadas ao seu redor são denominados íons solvatados ou íons hidratados (para moléculas de água) [28, 29]. O eletrodo também gera um campo elétrico ao seu redor, pois possui um excesso ou deficiência de elétrons na sua superfície e, portanto, as moléculas de água também tendem a reorientar seus dipolos e se agrupar na vizinhança do eletrodo [24, 26].

Consideremos um eletrodo carregado com carga q^M e imerso em um eletrólito. Os íons, por ação de forças eletrostáticas, tendem a ficar retidos na vizinhança do eletrodo, contribuindo com uma carga q^S , de

forma a compensar o excesso de carga do eletrodo, ou seja $q^M = -q^S$. A carga q^M representa um excesso ou deficiência de elétrons que se acumulam em uma região muito fina ($<0,1 \text{ \AA}$) da superfície do eletrodo, enquanto a carga q^S representa um excesso de cátions ou ânions na vizinhança ($\sim 10 \text{ \AA}$) da superfície do eletrodo [27]. A adsorção de espécies na interface eletrodo/eletrólito envolve tanto íons quanto dipolos. Após um tempo relativamente curto, da ordem de frações de segundo, é estabelecida uma situação de equilíbrio com a formação da dupla camada elétrica [30]. A estrutura desta dupla camada está esquematizada na Figura 6 para um eletrodo carregado negativamente.

Figura 6. Estrutura da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito.



Fonte: [27].

Nota-se que na realidade, a dupla camada é composta por algumas camadas e não apenas por duas. Primeiramente tem-se a camada interna que contém as moléculas do solvente adsorvidas na superfície do eletrodo pela interação dipolo-eletrodo. Além do solvente esta camada também pode conter íons adsorvidos em contato direto com o eletrodo [27]. A explicação para isto, é que alguns íons, especialmente alguns tipos de ânions com grande raio iônico e baixa solvatação, apresentam interações fortes com a superfície do eletrodo de forma que podem deslocar as moléculas de água que recobrem esta superfície e entrar em contato direto

com o eletrodo, ocorrendo um fenômeno denominado de adsorção específica. A máxima aproximação, x_1 , corresponde, neste caso, ao raio do próprio íon. Esta interação pode ser mais forte do que as forças eletrostáticas, podendo ocorrer a adsorção de ânions tanto em eletrodos positivos, quanto em negativos [26, 30]. O plano onde estão centrados os íons adsorvidos especificamente é denominado de plano de Helmholtz interno.

O plano de Helmholtz externo é o plano de máxima aproximação dos íons solvatados que estão livres para se deslocar dentro do eletrólito. Esta distância, x_2 , corresponde à soma do diâmetro das moléculas de água ligadas ao eletrodo com o raio do próprio íon e de suas moléculas de solvatação [30]. A interação entre os íons solvatados e o eletrodo envolve apenas forças eletrostáticas de longo alcance e não depende das propriedades químicas dos íons, como ocorre na adsorção específica. Devido à agitação térmica, estes íons não estão efetivamente alinhados a uma distância fixa do eletrodo, mas formam parte de uma camada volumétrica difusa. Devido a interações eletrostáticas, esses íons têm as suas concentrações aumentadas ou diminuídas na vizinhança do eletrodo quando comparadas com aquelas no interior da solução. A espessura da camada difusa depende da concentração do eletrólito, sendo que para concentrações maiores que $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ela é menor que 100 \AA [27].

1.4.2 Pseudocapacitância

Nos capacitores de dupla camada elétrica, o armazenamento de energia baseia-se apenas na separação de cargas na interface entre o eletrodo e o eletrólito, ou seja, não ocorre transferência de carga através desta interface, sendo este um efeito puramente capacitivo [1, 4]. No entanto, em alguns supercapacitores, o armazenamento de energia é complementado por uma carga faradaica oriunda de rápidas reações eletroquímicas [6]. Este tipo de supercapacitor é classificado como pseudocapacitor ou supercapacitor redox, onde 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, 8].

Normalmente as reações faradaicas ocorrem em todo o volume do material do eletrodo, resultando em uma capacitância maior do que a dos capacitores de dupla camada elétrica, onde a energia é armazenada apenas na superfície. Porém, isto também pode implicar em uma menor potência, devido à necessidade de difusão dos íons no volume do eletrodo, que normalmente é bem mais lenta que a difusão dos íons no eletrólito [4].

O armazenamento de carga pseudocapacitivo geralmente ocorre através das reações de oxidação ou redução entre os materiais do eletrodo e os íons do eletrólito [1]. Ou seja, a energia elétrica é armazenada indiretamente através da energia química dos materiais ativos, como ocorre nas baterias [4]. Na verdade, a distinção entre um pseudocapacitor e uma bateria não é muito acentuada, sendo que a diferença principal está no desempenho destes dispositivos: o pseudocapacitor apresenta uma densidade de potência maior do que as baterias. Esta maior densidade de potência se deve ao fato de que as reações faradaicas dos pseudocapacitores são normalmente muito rápidas [12]. Neste caso, a energia elétrica é gerada por reações redox, que por serem muito rápidas, atuam como uma capacitância, por isso o nome de pseudocapacitância [11]. 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, 31]:

$$C_{ps} = \frac{dq}{dV} \quad (5)$$

A pseudocapacitância pode ser calculada teoricamente através da lei de Faraday, aplicada à reação de transferência de carga que ocorre nos eletrodos [7]. A carga total, Q , envolvida na reação de oxidação ou redução de um mol de material pode ser calculada pela equação:

$$Q = n \cdot F \quad (6)$$

onde n é o número de elétrons que participam da reação e F é a constante de Faraday (96487 C). Portanto, a pseudocapacitância teórica é dada pela equação:

$$C_{ps} = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{n \cdot F}{\Delta V} \quad (7)$$

onde ΔV é o intervalo de potencial em que ocorre a reação eletroquímica. Esta pseudocapacitância teórica é a máxima pseudocapacitância que pode ser fornecida pela reação redox. Usualmente ela é expressa em termos da massa em ($F \text{ g}^{-1}$), sendo denominada pseudocapacitância específica. Para tanto, basta dividir a equação (7) pela massa atômica do material ativo.

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 [7, 32]:

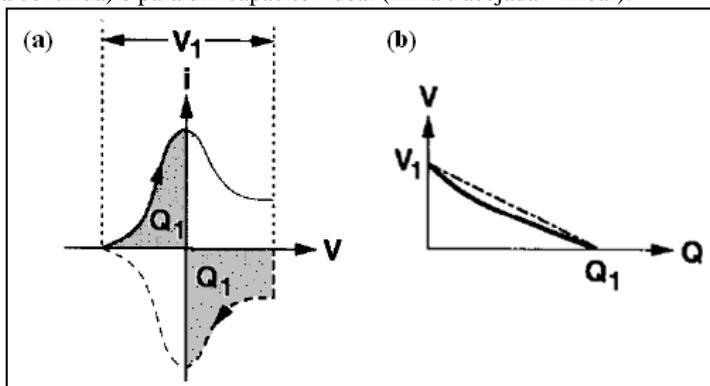
$$C = C_{dl} + C_{ps} \quad (8)$$

1.4.3 Pseudocapacitores baseados em polímeros condutores

Os polímeros condutores têm a capacidade de alterar o seu estado eletrônico, através de processos reversíveis de oxidação e redução (dopagem e desdopagem). Eles podem apresentar uma dopagem do tipo-p com a incorporação de ânions na matriz polimérica quando esta é oxidada, ou do tipo-n com a incorporação de cátions quando a matriz é reduzida [11, 33]. Devido a esta versatilidade em apresentar diferentes estados de oxidação, Rudge e seus colaboradores [34] propuseram três diferentes tipos de configurações para os pseudocapacitores, baseados unicamente em polímeros condutores: I; II e III.

Os comportamentos eletroquímicos destas diferentes configurações são ilustrados nas Figuras 7, 8 e 9, através de voltamogramas (corrente versus potencial) e curvas de descarga a corrente constante (potencial versus carga), generalizadas para eletrodos poliméricos [34]. O voltamograma para um polímero condutor, em geral, não apresenta o formato retangular típico de um capacitor ideal, pois exibe picos de corrente nos respectivos potenciais redox do polímero [5]. A curva de descarga a corrente constante deve ser linear (inclinação constante) para um capacitor ideal. No entanto, nos capacitores baseados em polímeros condutores, a capacitância diferencial ($C=dq/dV$) apresenta uma dependência com o potencial, resultando em uma curva de descarga não linear [31, 34].

Figura 7. Pseudocapacitor do tipo I (a) voltamograma genérico para o eletrodo polimérico desdopado (linha contínua) e completamente dopado (linha tracejada). (b) curva de descarga a corrente constante para um pseudocapacitor polimérico (linha contínua) e para um capacitor ideal (linha tracejada - linear).

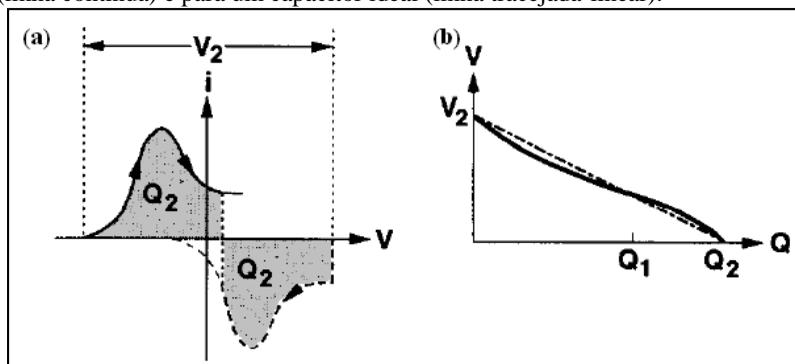


Fonte: [34].

A configuração tipo I (Figura 7) é simétrica e consiste em utilizar como material ativo dos dois eletrodos o mesmo polímero condutor dopado tipo-p. Quando o pseudocapacitor é totalmente carregado, um eletrodo polimérico está no estado completamente dopado e o outro no estado desdopado, sendo a diferença de potencial entre os eletrodos V_1 . Durante a descarga, o potencial de cada eletrodo se modifica, de forma que o polímero desdopado se oxida (linha contínua da Figura 7.a) e o polímero completamente dopado se reduz (linha tracejada da Figura 7.a), até que a diferença de potencial entre eles seja igual a zero. Isto ocorre quando ambos os eletrodos estão no estado de meia dopagem, portanto a carga liberada durante a descarga, Q_1 , é apenas metade da carga disponível em cada eletrodo (metade da carga da dopagem total). Na Figura 7.a está representado outro comportamento característico dos polímeros condutores: baixas correntes capacitivas são observadas na região desdopada e altas correntes capacitivas são observadas na região dopada. Ou seja, a capacitância diferencial é dependente do potencial, resultando em uma curva de descarga não linear (linha contínua Figura 7.b) [34].

A configuração tipo II está esquematizada na Figura 8 e difere da I apenas por ser antissimétrica, ou seja, diferentes polímeros condutores dopados tipo-p são utilizados como material ativo de cada eletrodo.

Figura 8. Pseudocapacitor do tipo II (a) voltamograma genérico para o eletrodo polimérico desdopado (linha contínua) e completamente dopado (linha tracejada). (b) curva de descarga a corrente constante para um pseudocapacitor polimérico (linha contínua) e para um capacitor ideal (linha tracejada-linear).



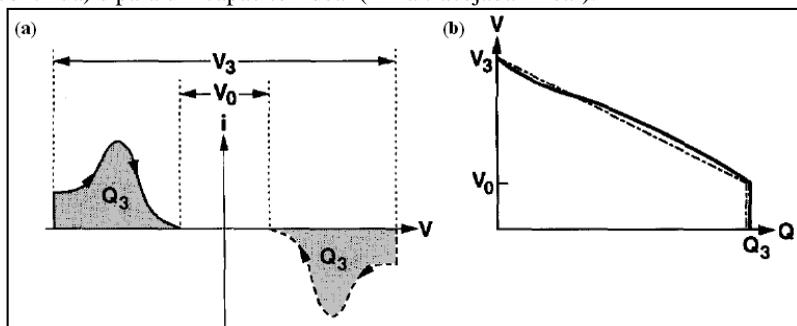
Fonte: [34].

A proposta é utilizar polímeros com diferentes potenciais de oxidação e, assim, aumentar o intervalo de potencial de operação do

dispositivo. Quanto maior a diferença entre os potenciais em que cada polímero se torna dopado (potencial de oxidação), maior será a faixa de operação do pseudocapacitor, V_2 , e, conseqüentemente, maior a carga liberada durante a descarga, Q_2 . Nota-se na Figura 8.a que a diferença de potencial entre os dois eletrodos se torna nula quando eles já passaram do estado de meia dopagem, portanto mais do que metade da carga disponível em cada eletrodo é liberada [34].

O pseudocapacitor do tipo III está esquematizado na Figura 9. Esta configuração também é simétrica e utiliza o mesmo polímero em ambos os eletrodos, porém em um eletrodo o polímero se encontra completamente dopado tipo-p e no outro completamente dopado tipo-n. Como resultado, o potencial inicial é aumentado para V_3 e toda a carga de dopagem, Q_3 , pode ser liberada na descarga. Ou seja, durante a descarga ambos os polímeros tornam-se desdopados, mantendo uma diferença de potencial V_0 entre eles.

Figura 9. Pseudocapacitor do tipo III (a) voltamograma genérico para o eletrodo polimérico dopado tipo-n (linha contínua) e dopado tipo-p (linha tracejada). (b) curva de descarga a corrente constante para um pseudocapacitor polimérico (linha contínua) e para um capacitor ideal (linha tracejada-linear).



Fonte: [34].

A configuração tipo III é a mais promissora em termos de densidade de potência e energia, pois toda a carga dopada pode ser usada. Ela apresenta alto intervalo de operação, devido à grande separação dos potenciais de dopagem do polímero no estado tipo-p (potencial positivo) e tipo-n (potencial negativo). Além disso, o pseudocapacitor tipo III apresenta uma maior densidade de potência do que os tipos I e II, pois quando carregado, ambos os eletrodos se encontram no estado dopado (estado condutor). Nas configurações I e II um dos eletrodos encontra-se no estado desdopado, que é um estado de baixa condutividade, resultando

em uma alta resistência interna do dispositivo e, portanto, uma descarga mais lenta [34].

No entanto, na prática a configuração tipo III é a mais complicada de montar, devido à dificuldade de se obter polímeros condutores que possam ser dopados tipo-n de forma eficiente e estável [8, 11]. Muitos polímeros condutores podem ser dopados e desdopados no estado tipo-p. Este processo geralmente ocorre em potenciais que são acessíveis em soluções aquosas. Porém, apenas um número limitado de polímeros condutores pode ser dopado reversivelmente no tipo-n, pois é necessário um eletrólito não aquoso e catodicamente estável pela utilização de potenciais altamente negativos. A polianilina e o polipirrol podem ser dopados apenas no estado tipo-p, enquanto o politiofeno e seus derivados apresentam relatos de ambos os tipos de dopagem [11].

1.5 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros são macromoléculas de origem natural ou sintética, formados por um grande número de unidades repetitivas. As substâncias que reagem quimicamente para formar os polímeros são denominadas de monômeros. Esses monômeros são unidos por ligações covalentes em um processo conhecido como polimerização formando os dímeros, trímeros, e assim sucessivamente, até formar as longas cadeias poliméricas [24, 35, 36].

A facilidade e o baixo custo de processamento em conjunto com suas propriedades mecânicas, tais como leveza, flexibilidade e elasticidade, fizeram com que os polímeros se tornassem amplamente presentes em nossa vida cotidiana (borrachas, plásticos, resinas e adesivos) [37]. O interesse inicial de aplicação dos materiais poliméricos nas áreas elétrica e eletrônica era devido às suas excelentes propriedades isolantes (valores de condutividade da ordem de 10^{-14} a 10^{-17} Scm^{-1} [38]), sendo utilizados em cabos elétricos e como material dielétrico para capacitores [37]. Entretanto, notou-se mais tarde que a condutividade de alguns polímeros poderia ser alterada, chegando a valores da ordem de 10^4 S cm^{-1} , valores estes comparáveis à condutividade dos metais ou semicondutores [39]. Isto criou um ramo completamente diferente de aplicações para estes materiais cujo interesse passou a estar em suas propriedades condutoras, e não mais isolantes.

Estudos e experiências voltados para as propriedades condutoras dos polímeros iniciaram por volta da década de 50, com a incorporação de cargas condutoras como fibras metálicas e negro de fumo à matriz polimérica (polímeros condutores extrínsecos). No entanto, foi apenas a partir da década de 70 que o caráter condutor dos polímeros começou

efetivamente a se destacar [40]. Mais especificamente, em 1977, ocorreu a descoberta que revolucionou a ciência dos polímeros condutores: Shirakawa, Heeger e MacDiarmid verificaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um aumento de cerca de 7 ordens de grandeza na sua condutividade [41]. Esta descoberta deu origem a uma nova classe de materiais, conhecida como polímeros condutores e teve um impacto científico muito grande, sendo que no ano 2000 esses três pesquisadores foram laureados com o Nobel de Química [42].

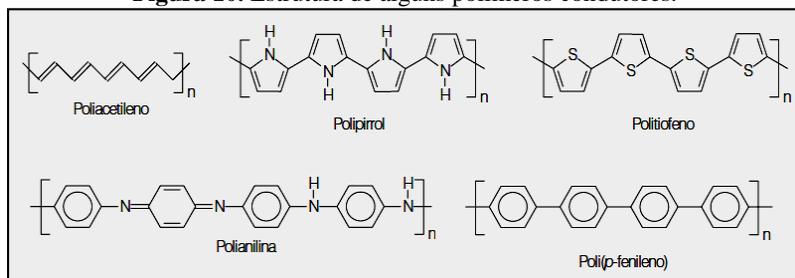
O mecanismo de incorporação do iodo na matriz do poliacetileno foi denominado dopagem e será explicado mais adiante. Antes da dopagem o polímero é um sistema isolante ou semicondutor apresentando baixa condutividade, na faixa de 10^{-10} a 10^{-5} S cm^{-1} . Com o processo de dopagem, o polímero passa a apresentar um regime de condutividade praticamente metálico, da ordem de 1 a 10^4 S cm^{-1} . Uma característica muito importante é que este processo de dopagem é reversível [39].

Portanto, os polímeros condutores no estado dopado são materiais que apresentam propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores e, ao mesmo tempo, possuem as propriedades mecânicas e de processabilidade comumente associadas aos polímeros convencionais. Esta combinação de propriedades não é exibida em nenhum outro material, fazendo com que eles sejam chamados de metais sintéticos [39, 42].

Desde a descoberta do poliacetileno condutor, houve um crescimento significativo nas pesquisas desta área, com a preparação de diversos outros polímeros condutores. Eles possuem aplicações nas mais diversas áreas, tais como: revestimentos anti-corrosão [43], baterias e supercapacitores [11, 33, 34], biosensores [42, 44], diodos emissores de luz (LEDs) [45], dispositivos eletrocromáticos [46], etc.

1.5.1 Origem da condutividade dos nos polímeros condutores

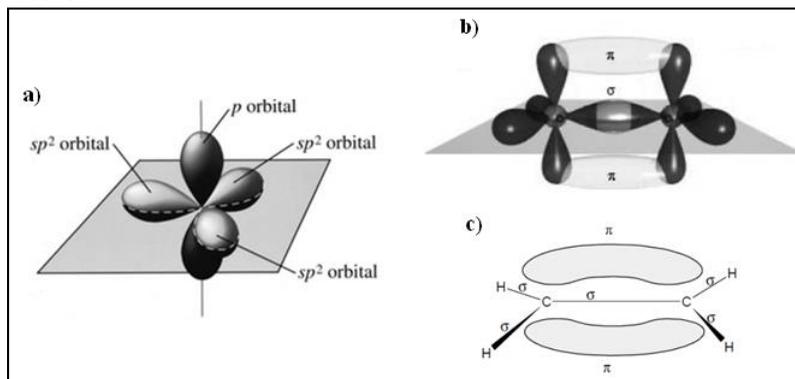
Os polímeros condutores mais estudadas são o poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina e poli(p-fenileno), cujas estruturas estão representadas na Figura 10. Estes polímeros são sistemas conjugados, ou seja, cadeias orgânicas com ligações simples (C-C) e duplas (C=C) alternadas.

Figura 10. Estrutura de alguns polímeros condutores.

Fonte [40].

A alternância das ligações simples e duplas ocorre pela hibridização sp^2 dos átomos de carbono, com a formação de 3 orbitais sp^2 contidos no mesmo plano, e um orbital p ortogonal a este plano [37]. A Figura 11.a mostra estes orbitais. Três dos elétrons de valência do átomo de carbono ocupam os orbitais sp^2 e formam ligações σ com os átomos vizinhos, que são ligações químicas fortes, responsáveis por unir os átomos de carbono na cadeia principal. O quarto elétron de valência ocupa o orbital p . Dois orbitais p de diferentes átomos de carbono da cadeia principal interagem entre si, através de ligações π . Esta é uma ligação mais fraca e espacialmente estendida [24, 37, 42, 47]. A Figura 11.b representa as ligações σ e π entre dois átomos de carbono sp^2 e a Figura 11.c mostra uma exemplificação no caso da molécula de etileno (C_2H_4).

Figura 11.a) Orbitais do átomo de carbono na hibridização sp^2 . **b)** Ligações σ e π entre dois átomos de carbono de hibridização sp^2 . **c)** Exemplificação para a molécula de etileno (C_2H_4), onde os carbonos fazem duas ligações simples, σ , com os átomos de hidrogênio, e uma ligação dupla, σ e π , com o outro átomo de carbono.



A ligação σ sozinha constitui uma ligação simples entre os átomos, enquanto que uma ligação dupla é formada pela combinação de uma ligação σ e uma ligação π (Figura 11.c). Portanto, um dos elétrons da ligação dupla fica parcialmente deslocalizado sobre a cadeia polimérica, sendo compartilhado por dois átomos. No entanto, este elétron deslocalizado não é totalmente livre para se mover pela cadeia polimérica, pois, existe uma diferença no comprimento das ligações simples e duplas. Os carbonos com ligação simples estão mais afastados entre si do que os carbonos da ligação dupla. Ou seja, a conjugação não é suficiente para fazer do polímero um condutor [24, 37, 42, 48]. A origem da condutividade dos polímeros condutores está relacionada com a dopagem destes, o que será explicado nos próximos parágrafos.

Os elétrons do sistema π do polímero podem ser facilmente removidos (oxidação) ou adicionados (redução), sem que ocorram rompimentos nas ligações σ , responsáveis pela união dos monômeros na 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. Este processo é denominado dopagem, e os contra íons incorporados são os dopantes [24]. A dopagem tipo-p do polímero ocorre pela sua oxidação e a dopagem tipo-n pela sua redução [49, 50].

O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, porém existem diferenças significativas entre estas dopagens. Na dopagem de um polímero as impurezas não são introduzidas na cadeia como na dopagem de um semicondutor inorgânico, mas sim nas suas vizinhanças com a função de neutralizar a carga excedente da cadeia polimérica. Outra diferença significativa está na quantidade de dopante utilizada. Enquanto os semicondutores apresentam "impurezas" que atuam como dopantes, da ordem de ppm (parte por milhão), os polímeros condutores chegam a ter 50% em massa de dopantes [24, 51].

Em um polímero, assim como em um cristal, a interação da célula unitária com todos os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia constituem a banda de condução (BC). Estas bandas estão separadas por uma faixa de energia proibida chamada de "gap". No caso dos polímeros condutores, muitas vezes é utilizada a nomenclatura de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e a diferença de energia entre eles está

entre 1,5 e 4 eV, portanto estes materiais são intrinsecamente isolantes ou semicondutores na sua forma não dopada [40, 50].

Inicialmente, a alta condutividade dos polímeros condutores foi explicada assumindo que na dopagem tipo-p ou tipo-n os elétrons eram simplesmente removidos do topo da BV ou adicionados na BC como no caso dos semicondutores inorgânicos dopados. Entretanto, este modelo não explica o fato de que a condutividade de alguns polímeros está associada a portadores de carga com spin zero e não aos elétrons desemparelhados [50].

No caso dos polímeros condutores, que são sólidos unidimensionais, a carga resultante da ionização da cadeia polimérica (remoção ou adição de elétrons) não está deslocalizada sobre todo o polímero, sendo energeticamente mais favorável localizar esta carga em determinado ponto da cadeia, criando ao redor desta uma distorção local do retículo. Esse procedimento resulta no aparecimento de estados eletrônicos no interior do *gap* [40]. Baseado nestas idéias, um modelo teórico foi proposto por Brédas e Street para descrever a condutividade nos polímeros condutores, baseando-se na existência de defeitos estruturais na cadeia e introduzindo conceitos físicos como sólitons, pôlarons e bipôlarons [50].

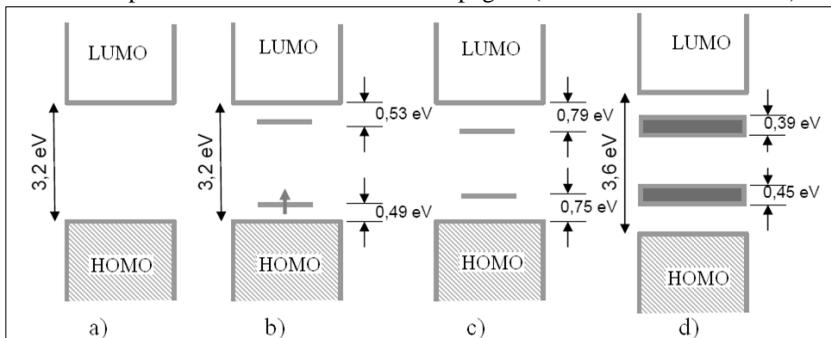
No caso dos polímeros condutores a remoção ou adição de elétrons à cadeia polimérica cria uma carga excedente, e verificou-se que é energeticamente favorável que esta carga excedente fique localizada sobre determinada região da cadeia, criando um defeito local. Ou seja, cria-se ao redor desta carga uma distorção no retículo (Teorema de Peierl) [40].

Considerando-se a oxidação da cadeia polimérica (remoção de um elétron), ocorre inicialmente a formação de um cátion radical. Isto leva a uma distorção da cadeia polimérica. Ou seja, este cátion radical cria uma deformação local, sendo denominado polaron, pois estabiliza-se polarizando o meio ao seu redor (daí a deformação da rede associada) e possui um valor de spin igual a $\frac{1}{2}$. Além da deformação da rede, este polaron está associado à presença de estados eletrônicos localizados dentro do *gap*.

Quando um segundo elétron é removido do polímero já oxidado, duas situações podem acontecer: i) este elétron pode ser retirado de outro segmento da cadeia polimérica, criando um segundo polaron independente, ou ii) o elétron pode ser retirado do primeiro nível polarônico para criar um dicátion ou bipolaron. Um bipolaron é definido como um par de cargas iguais associado a uma forte distorção da rede local, e possui spin igual a zero. A energia gasta para a formação de dois

polarons é praticamente a mesma para se ter um bipolaron. No entanto, o bipolaron tem a vantagem de ser termodinamicamente mais estável, devido à diminuição no valor da energia de ionização do polímero. Portanto, tem-se a formação do bipolaron e uma introdução de novos níveis energéticos no interior do *gap*. Aumentando-se a dopagem, um número maior de elétrons é removido do polímero. Com a evolução no estado de dopagem, os níveis bipolarônicos podem se sobrepor, formando bandas estreitas dentro do *gap*, denominadas de bandas bipolarônicas [24, 40, 50]. A Figura 12 exemplifica a formação destes estados para o caso do polipirrol.

Figura 12. Evolução da estrutura de bandas de energia do PPy com a variação do nível de dopagem. **a)** Estado neutro, **b)** formação do polaron com baixo nível de dopagem, **c)** formação do bipolaron com médio nível de dopagem, **d)** formação de bandas bipolarônicas com alto nível de dopagem (acima de 30% em massa).



Fonte: [50]

É importante lembrar que a oxidação do polímero ocorre sempre com a consequente adição de um contra íon (ânion) para neutralizar a carga, e este processo é conhecido como dopagem tipo-p. O mecanismo de dopagem tipo-n ocorre de maneira inversa, com a adição de elétrons (redução do polímero) e consequente incorporação de cátions para neutralizar a carga.

1.5.2 Síntese eletroquímica dos polímeros condutores

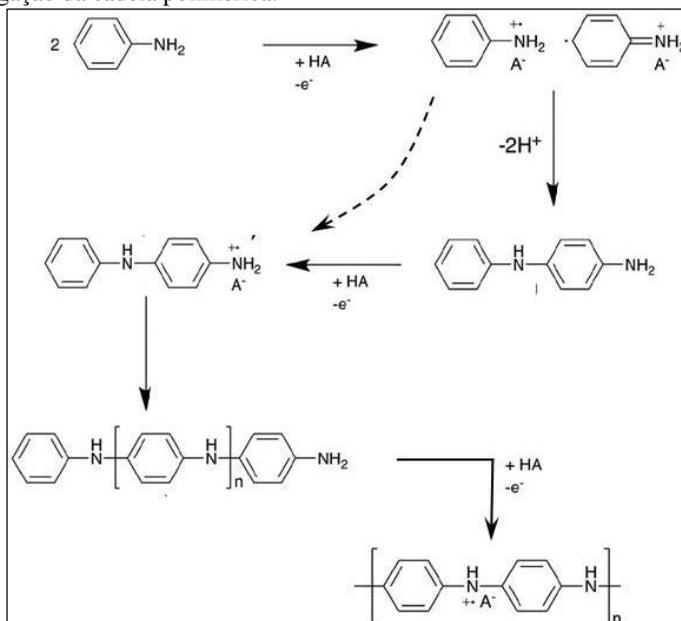
Os polímeros condutores normalmente podem ser sintetizados quimicamente ou eletroquimicamente. A síntese química possibilita a produção em grande escala e a baixo custo, no entanto não permite a formação de filmes finos [47]. A síntese eletroquímica, foco deste trabalho, conhecida como eletropolimerização, oferece um maior controle

dos parâmetros de produção dos polímeros. Com ela é possível controlar a espessura dos filmes, depositando filmes finos com espessuras a partir de 5 nm [44]. A dopagem 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. No entanto, tem-se a necessidade de utilizar substratos condutores ou semicondutores, sendo normalmente difícil remover o filme da superfície do eletrodo [47].

A eletropolimerização ocorre em uma célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo), imersos em uma solução que contenha o monômero e os íons dopantes. O meio reacional pode ser aquoso ou orgânico, dependendo da solubilidade do monômero, da estabilidade do produto e da janela de potencial utilizada [40, 52]. A aplicação de uma tensão na célula eletroquímica provoca a oxidação dos monômeros, com a formação de cátions radicais que reagem entre si, formando dímeros, com a liberação de prótons para se estabilizar. Como o potencial de oxidação do dímero é menor que o potencial de oxidação do monômero, estes também são oxidados, formando novos cátions radicais, e o acoplamento destes provoca o crescimento da cadeia polimérica. Ou seja, a polimerização ocorre através de sucessivos passos eletroquímicos (oxidação, acoplamento dos radicais e liberação de prótons), com a formação de dímeros, trímeros e oligômeros até que a cadeia polimérica torna-se insolúvel no meio eletrolítico, e precipita-se sobre a superfície do eletrodo [44, 47, 52]. A Figura 13 mostra o mecanismo de polimerização da polianilina.

A síntese e a dopagem do polímero ocorrem simultaneamente na eletropolimerização, sendo que o produto polimérico final também é oxidado com a incorporação de contra-íons (ânions) na matriz polimérica para neutralizar o excesso de carga [52]. Portanto, o filme produzido pela síntese eletroquímica encontra-se no seu estado dopado (tipo-p). O nível de dopagem está normalmente entre 0,5 e 0,2, ou seja, temos de 2 a 5 unidades monoméricas por dopante, respectivamente [11, 52]. As reações eletroquímicas de polimerização normalmente apresentam estequiometria entre 2 e 2,6 $F \text{ mol}^{-1}$ de unidade monomérica, sendo 2 $F \text{ mol}^{-1}$ consumidos no processo de polimerização e a carga excedente consumida na dopagem [49].

Figura 13. Mecanismo de polimerização da polianilina. Oxidação dos monômeros formando cátions radicais, acoplamentos destes radicais e propagação da cadeia polimérica.



Fonte: [53].

Diferentes técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas para a polimerização tais como o método potenciostático (potencial constante), galvanostático (corrente constante) e potenciodinâmico (varredura do potencial, conhecida como voltametria cíclica) [52]. As dimensões do filme formado são limitadas pela área geométrica do eletrodo e a espessura pode ser controlada pela densidade de carga utilizada na síntese [40]. As propriedades do polímero, tais como espessura, morfologia e condutividade, são dependentes das condições de eletropolimerização: técnica de deposição, solvente, tipo de dopante, temperatura da solução, tempo, corrente e potencial de polimerização [47, 52].

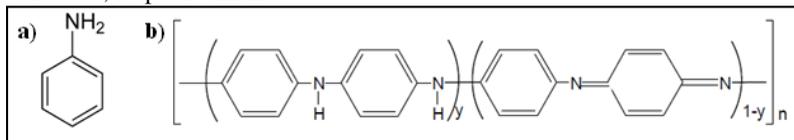
1.5.3 Polianilina

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados devido à sua excelente estabilidade química em condição ambiente, facilidade de síntese, baixo custo do monômero e, principalmente, pelo seu mecanismo único de dopagem por protonação [7, 15]. A PANI tem atraído atenção considerável para aplicação em

supercapacitores, por apresentar alta capacitância específica (400-500 F g⁻¹ em meios ácidos [11]) e sua condutividade pode ser controlada entre valores de 10⁻¹⁰ à 10 S cm⁻¹ [54].

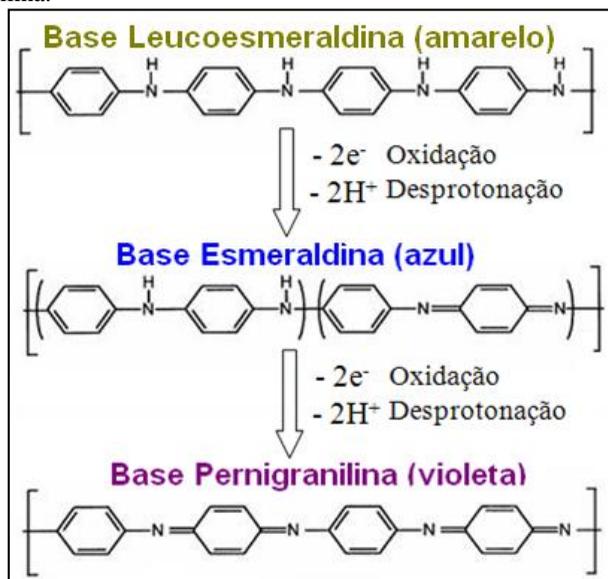
A PANI pode ser sintetizada a partir da oxidação química ou eletroquímica do monômero anilina em meio ácido [51]. A composição química deste monômero é C₆H₇N, sendo constituído por um anel benzênico ligado ao grupo NH₂, conforme mostrado na Figura 14. A polianilina na sua forma base (não dopada) pode ser representada pela fórmula geral $\{(-B-NH-B-NH-)_y (-B-N=Q=N-)_{1-y}\}_n$, onde *B* e *Q* indicam respectivamente os anéis C₆H₄ na forma benzenóide e quinóide [55], conforme esquematizado na Figura 14.b. Ou seja, a estrutura geral da PANI é composta por *y* e (1-*y*) unidades repetitivas reduzidas (nitrogênios amina-NH-) e oxidadas (nitrogênios imina-N=), respectivamente [15].

Figura 14. a) estrutura química do monômero anilina. b) estrutura química geral da polianilina não dopada, composta por *y* e (1-*y*) unidades repetitivas reduzidas e oxidadas, respectivamente.



A presença do átomo de nitrogênio entre os anéis da cadeia confere uma flexibilidade da estrutura química, permitindo a existência da polianilina em diferentes configurações (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 polianilina conhecidos como: leucoesmeraldina (*y*=1), protoesmeraldina (*y*=0.75), esmeraldina (*y*=0.5), nigranilina (*y*=0.25) e pernigranilina (*y*=0) [15]. No entanto, as formas mais estudadas e diferenciadas na literatura são as duas formas extremas, correspondentes ao polímero totalmente reduzido (leucoesmeraldina) ou totalmente oxidado (pernigranilina), e a forma intermediária (esmeraldina) que é parcialmente oxidada (50%) [51]. A Figura 15 representa a estrutura química destes três estados de oxidação da PANI na sua forma base (não dopada).

Figura 15. Representação da forma base (não dopada) dos três estados de oxidação mais estudados da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina.



Estes diferentes estados de oxidação apesar de serem estruturalmente semelhantes, apresentam comportamento óptico e eletrônico bastante distintos. Cada um destes estados pode existir tanto na sua forma base (não protonada) quanto na forma sal (protonada). Esta é uma característica única da polianilina, fazendo com que ela e seus derivados formem uma nova classe de polímeros condutores: polímeros que podem ser dopados por protonação. Ou seja, a dopagem pode ocorrer sem provocar alteração do número de elétrons associados à cadeia polimérica, diferentemente da dopagem por oxidação ou redução [40].

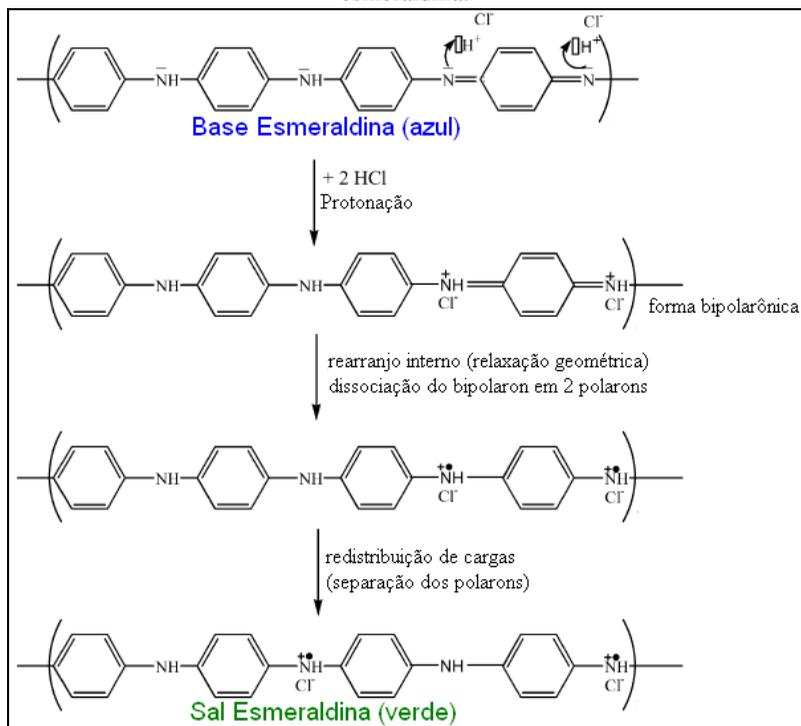
A reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios iminas da polianilina [40], no entanto tanto os nitrogênios iminas quanto os aminas, podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo do estado de oxidação da PANI e do pH da solução no qual o polímero está imerso [39, 51]. A esmeraldina na sua forma protonada, conhecida como sal esmeraldina, é a forma estrutural onde a PANI alcança os maiores valores de condutividade [15].

A dopagem química da polianilina no estado base esmeraldina pode ser feita por protonação dos nitrogênios imina, através da imersão da PANI em solução aquosa de ácidos fortes, necessitando a incorporação

de contra-íons (dopante) para neutralizar as cargas excessivas. A Figura 16 exemplifica o processo de dopagem por protonação da base esmeraldina para o sal esmeraldina, na presença do ácido clorídrico (HCl). Este processo provoca um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza. A desprotonação pode ocorrer de modo reversível, por tratamento em solução alcalina [15, 39].

Pela Figura 16 podemos observar que o processo de protonação da base esmeraldina cria inicialmente um bipolaron. Esta estrutura bipolarônica depois se dissocia espontaneamente, através da relaxação geométrica da cadeia polimérica, formando um par de polarons, os quais se separam devido a repulsões eletrostáticas e geram uma rede polarônica, que corresponde ao sal esmeraldina (coloração verde) [56, 57].

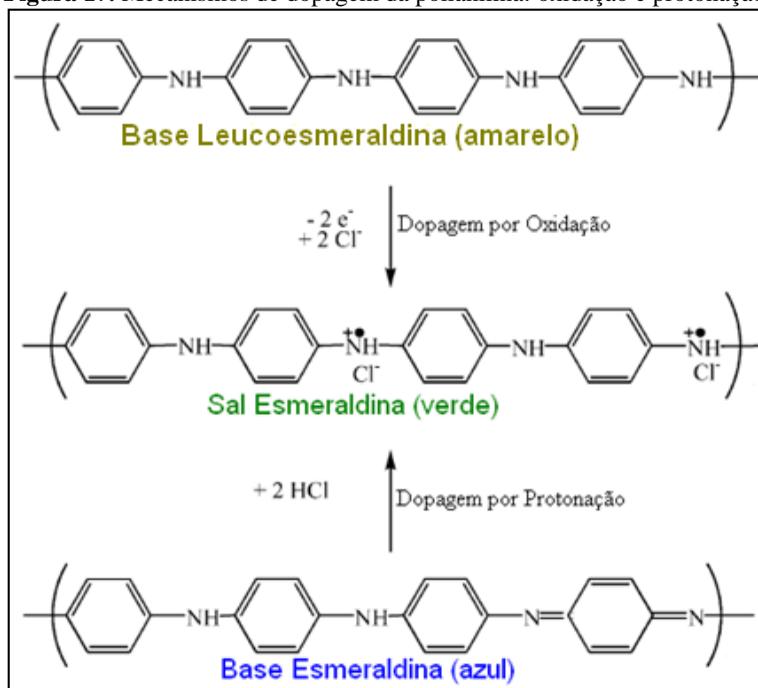
Figura 16. Esquema da protonação ácida da base esmeraldina para o sal esmeraldina.



Fonte: [56].

A protonação é um processo específico de dopagem da PANI e de seus derivados, no entanto, assim como os outros polímeros condutores, ela também pode ser dopada por oxidação da cadeia polimérica. A oxidação da base leucoesmeraldina leva ao estado condutor sal de esmeraldina. Portanto, o estado condutor da PANI, sal esmeraldina, pode ser obtido de duas formas: protonação da base esmeraldina (variação do número de prótons), ou oxidação da base leucoesmeraldina (variação do número de elétrons) [56, 57]. Em ambos os casos é necessário a incorporação de ânions na matriz polimérica para neutralizar o excesso de carga. A Figura 17 exemplifica estes dois processos de dopagem da PANI, na presença do ácido clorídrico.

Figura 17. Mecanismos de dopagem da polianilina: oxidação e protonação.



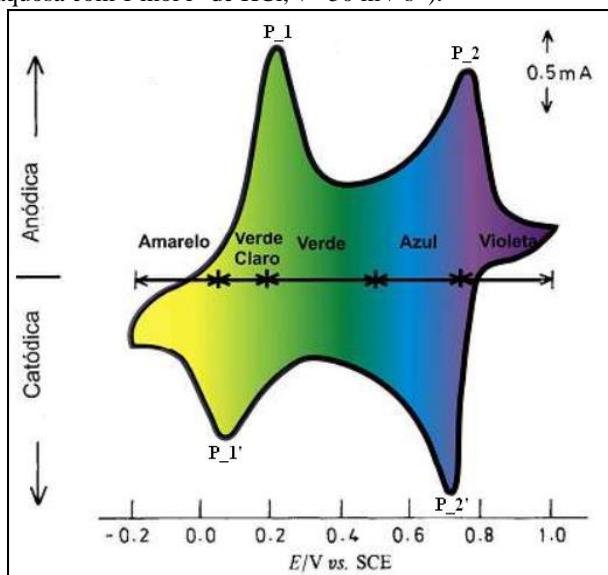
Fonte: [56].

O tipo de dopante utilizado tem influência nas propriedades da polianilina, tais como: morfologia, solubilidade, condutividade, etc [58, 59]. Através de reações de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases, é possível converter reversivelmente a PANI em seus

diferentes estados de oxidação, o que confere a este polímero um grande potencial para aplicações tecnológicas [51].

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. Na Figura 18 temos um voltamograma cíclico típico de um filme de PANI em meio ácido, onde se observa a presença de dois pares de picos, que correspondem a dois processos redox distintos. O primeiro par de picos redox ($P_1 / P_{1'}$) é atribuído às reações de oxidação/redução da base leucoesmeraldina para o sal esmeraldina [6, 7, 15, 60, 61]. Estes picos normalmente encontram-se entre 0 e 0.3 V vs SCE [60]. O segundo par de picos redox ($P_2 / P_{2'}$) é atribuído às reações de oxidação/redução entre o sal esmeraldina e o sal pernigranilina [6, 7, 15, 60, 61], sendo que estes picos normalmente encontram-se entre 0.65 e 1 V vs SCE [60].

Figura 18. Voltamograma cíclico típico de um filme de polianilina em solução ácida, com a indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial. (solução aquosa com 1 mol l^{-1} de HCl, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: [15].

A PANI apresenta propriedades eletrocromicas, ou seja, ela possui diferentes colorações, devido ao estado de oxidação e protonação da molécula. As reações redox sugerem que a PANI passa do estado base leucoesmeraldina para o sal esmeraldina, e deste para o sal pernigranilina. No entanto, imagina-se que exista uma variação contínua do grau de oxidação da polianilina entre o estado completamente reduzido e completamente oxidado, com vários estados intermediários. A mudança destes estados de oxidação é acompanhada pela mudança na coloração do filme. A Figura 18 mostra uma variação aproximada da coloração do filme, em função do potencial (amarelo, verde claro, verde, azul e violeta corresponderiam às formas protonadas leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, respectivamente) [15].

Apesar da Figura 18 mostrar o voltamograma da polianilina com apenas dois pares de picos redox, é bastante relatada na literatura a presença de um terceiro ou quarto par de picos [6, 60-62]. Este par de picos intermediários (entre 0.3 e 0.65 V vs SCE [60]) não está relacionado com a mudança do estado de oxidação da PANI, e corresponde a transição entre benzoquinona/hidroquinona que são possíveis produtos de degradação da cadeia polimérica. Ou seja, este pico é associado à degradação da PANI pela formação de produtos intermediários como a p-benzoquinona, oriundos da hidrólise das espécies quinóides [60, 61].

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritos os materiais, equipamentos e técnicas experimentais utilizadas neste projeto. Apresentaremos brevemente o funcionamento e objetivo de cada técnica experimental utilizada.

1.6 SUBSTRATO E REAGENTES

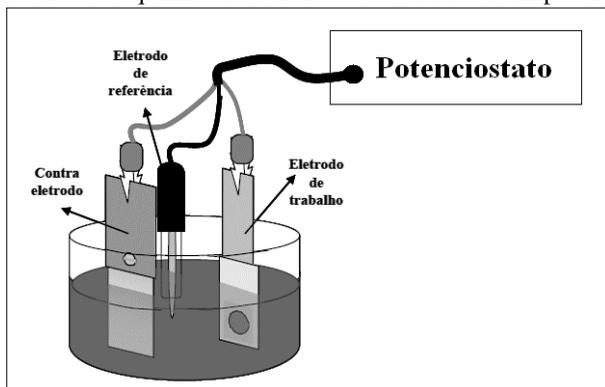
Os substratos utilizados neste trabalho foram lâminas de vidro recobertas com uma fina camada de óxido de estanho/índio, ITO (do inglês “*indium tin oxide*”), com resistência de folha¹ de 10 Ω/\square (informada pelo fabricante Kintec). Para a síntese e caracterização eletroquímica dos filmes de polianilina foi utilizado o monômero anilina (C_6H_7N : 93,13 g/mol) da Sigma Aldrich, e diferentes 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).

1.7 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS FILMES DE PANI

Para a eletropolimerização foi utilizada uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos imersos no eletrólito de interesse. Estes três eletrodos são: eletrodo de trabalho (*working electrode* - WE), sobre o qual ocorre a reação de interesse (oxidação ou redução) e a deposição do material; eletrodo de referência (*reference electrode* - RE), relativo ao qual é medida o potencial de eletrodo; e contra-eletrodo (*counter-electrode* - CE) utilizado para fechar o circuito de corrente. O equipamento utilizado para a medição e controle da corrente elétrica e do potencial em uma célula eletroquímica é chamado de potenciostato. A Figura 19 mostra um esquema da célula eletroquímica de três eletrodos conectados ao potenciostato.

¹ A Resistência de folha (sheet resistance, R_s) é definida como $R_s = \rho/t$, onde ρ é a resistividade e t é espessura do filme. A unidade de R_s é o Ω (ohms), no entanto é usualmente expressa com o símbolo Ω/\square , que é dimensionalmente igual a Ω , apenas para não confundir com a resistência propriamente dita.

Figura 19. Célula eletroquímica de 3 eletrodos conectados a um potenciostato.



Neste trabalho foi utilizado o potenciostato da marca AUTOLAB/ECOCHÉMIE modelo PGSTAT302N acoplado a um microcomputador, sendo que os processos de eletropolimerização foram controlados pelo programa NOVA. Como WE foram utilizados os substratos de ITO com área eletroativa circular de 0,6 cm de diâmetro (0,28 cm²). Como RE foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (*Saturated Calomel Electrode - SCE*), que consiste em uma interface mercúrio/cloreto mercurioso em contato com uma solução saturada de cloreto de potássio em água (Hg|Hg₂Cl₂|Cl⁻). O eletrodo SCE possui potencial igual a 0,242 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode-SHE*). Como CE foi utilizada uma folha de platina de (2 x 3,5) cm². Optou-se pela platina por ela ser inerte na faixa de potenciais utilizados.

A limpeza dos eletrodos é essencial para o bom funcionamento dos dispositivos, pois influencia na adesão do material depositado sobre o substrato e evita contaminações, além de garantir a reprodutibilidade dos experimentos. A platina foi limpa com água destilada e deionizada (DD), sendo em seguida imersa em uma solução 2:1:1 de água DD, ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃), respectivamente. Por fim, a platina é enxaguada com água DD. O eletrodo 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 banhos no ultrassom (15 min) de água DD, acetona e álcool etílico. Por fim, são enxaguados abundantemente em água DD e secos com jato de N₂.

Os filmes de PANI foram eletroquimicamente sintetizados na presença de diferentes ácidos, a partir de soluções aquosas com 0,1 M de

anilina e 0,5 M do ácido em questão (H_2SO_4 , HCl ou HNO_3) ou 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA. Os métodos escolhidos foram o potenciodinâmico, em que o filme é crescido por repetidas varreduras do potencial na região de oxidação do monômero, e potenciostático em que o potencial permanece fixo em um valor previamente determinado. As deposições potenciodinâmicas foram feitas com 10 ciclos de varreduras no intervalo de potencial de -0,1 à 0,9 V (vs SCE), a uma taxa de varredura de 20 mV s^{-1} , e as deposições potenciostáticas foram feitas no potencial de 0,8 V (vs SCE).

1.7.1 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo

A microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ) é uma ferramenta utilizada para monitorar a deposição e o transporte de massa nas reações eletroquímicas. Esta técnica usa um cristal de quartzo revestido em ambos os lados por filmes metálicos (normalmente ouro), sendo que um dos lados é utilizado como eletrodo de trabalho. O dispositivo utiliza as propriedades piezoelétricas do cristal de quartzo para monitorar a massa incorporada na superfície do eletrodo. A mudança na frequência de oscilação do cristal pode ser relacionada com a mudança na massa de acordo com a equação de Sauerbrey [14, 63]:

$$\Delta f = -K \cdot \Delta m \quad (9)$$

onde K é o fator de sensibilidade do cristal de quartzo (no nosso caso, $56,6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$ [64]).

Para estimar as massas dos filmes de PANI, utilizou-se uma MECQ. Os filmes foram eletropolimerizados potenciostaticamente (0,8 V vs SCE) a partir das mesmas soluções aquosas descritas na seção anterior, onde o eletrodo de trabalho foi o próprio cristal de quartzo recoberto com um disco de ouro. As variações de frequência do cristal foram monitoradas juntamente com as curvas de deposição.

1.8 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

1.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento bastante usado na análise das microestruturas de materiais sólidos, alcançando-se aumentos e poder de resolução muito superiores ao da microscopia óptica. Normalmente, na análise de materiais, o aumento é da ordem de 10000 x, e o poder de resolução é da ordem de 2 a 5 nm.

Nesta técnica, a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons primários. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, tais

como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações, quando captadas corretamente, irão fornecer informações sobre a amostra, tais como topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição [24, 65].

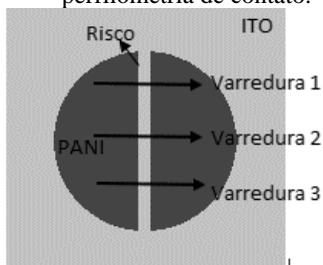
Os filmes de PANI produzidos neste trabalho foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento JEOL, modelo JSM-6390LV, que usa um filamento de tungstênio como fonte de elétrons, ou o equipamento JEOL, JSM-6701F, em que o mecanismo de emissão de elétrons é eletrostático (FEG-Field Emission Electron Gun), ambos, pertencentes ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. As amostras analisadas foram recobertas com uma fina camada de ouro para obtenção de melhores imagens.

1.8.2 Perfilometria

As espessuras dos filmes de PANI foram medidas com o perfilômetro de contato da marca DEKTAK, pertencente ao Departamento de Física da UFSC (equipamento multiusuário). O princípio da perfilometria de contato é o seguinte: uma ponta móvel faz uma varredura na superfície da amostra, realizando movimentos verticais de acordo com o relevo da amostra, sendo que estes movimentos são detectáveis pelo aparelho. Com o auxílio de um programa, é possível calcular as variações de altitude no filme.

As medidas de espessura dos filmes foram obtidas fazendo um risco (Figura 20) no meio das amostras formando, dessa maneira, um degrau, que corresponde à espessura do filme. Então, as amostras foram posicionadas no perfilômetro, de forma que o movimento horizontal da ponteira cruzasse o degrau criado. Para cada amostra foram realizados no mínimo três perfis de varredura em diferentes regiões do risco, conforme exemplificado na Figura 20.

Figura 20. Representação esquemática das regiões de varredura na medida de perfilômetria de contato.



1.8.3 Análise de área superficial (BET)

O equipamento Quantachrome New 1200E do LaMatE (Laboratório de Materiais Elétricos), que fica no Departamento de Engenharia Elétrica da UFSC, foi utilizado para analisar alguns parâmetros relacionados ao nível de porosidade dos filmes produzidos neste trabalho: área superficial e volume de poro. Estas medidas foram realizadas pela pós-doutoranda Geneviève Kreibich Pinheiro.

Para obtenção dos parâmetros citados acima, obtêm-se isotermas de adsorção e dessorção de Brunauer, Emmett e Teller (BET). O equipamento para análise de área superficial por BET realiza medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra [66]. O procedimento experimental utiliza gás N_2 devido à sua facilidade de obtenção em estado puro e por apresentar interação relativamente alta com a grande maioria dos sólidos. Devido ao fenômeno de adsorção física estar relacionado a forças de interação molecular fracas entre o adsorbato (moléculas de gás) e adsorvente (superfície sólida da amostra), as medidas são realizadas em temperatura de 77 K, afim de se obter valores detectáveis de adsorção. As amostras são inicialmente submetidas a um tratamento a 150°C sob vácuo de 10^{-2} mTorr por duas horas, para remoção da umidade de gases adsorvidos na superfície. A análise é realizada adicionando, em etapas, quantidades conhecidas de pressão de nitrogênio (P_0) ao recipiente da amostra, de forma que diferentes pressões de vapor (P) sejam alcançadas no equilíbrio do sistema. Durante o procedimento, um sensor de pressão monitora as variações de pressão (P) devido aos processos de adsorção. Quando a pressão de saturação é alcançada, não ocorre mais adsorção física, independentemente de acréscimo na pressão. Após as camadas de adsorção serem formadas, a amostra é removida da atmosfera de nitrogênio e aquecida, para que ocorra a dessorção e quantificação das

moléculas de nitrogênio adsorvidas no material. Os dados coletados de pressão são apresentados na forma de isotermas de BET, que relacionam o volume de gás adsorvido V em função da pressão relativa P/P_0 . Obteve-se a o volume de poro aplicando-se o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) [67].

1.9 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Nas caracterizações eletroquímicas utilizamos uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, como descrita na Seção 3.2, sendo que agora o eletrodo de trabalho é o substrato de ITO já recoberto com o filme de polianilina. O eletrólito consiste de soluções aquosas livre do monômero, com 0,5 M do mesmo ácido utilizado na síntese do filme.

1.9.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada na caracterização de eletrodos. Com ela se investiga a resposta eletroquímica dos materiais, avaliando seus picos redox, cinética das reações e reversibilidade dos processos. Esta técnica consiste na varredura do potencial elétrico a uma velocidade constante, v , partindo de um potencial inicial V_1 até um certo potencial V_2 , quando então o sentido de varredura é invertido, voltando ao potencial V_1 . Durante este processo, é medida a resposta da corrente em função do potencial aplicado, resultando em um gráfico conhecido como voltamograma (corrente versus potencial).

As cargas de oxidação, Q^+ , e de redução, Q^- , trocadas durante a voltametria, podem ser calculadas pela integração da corrente anódica e catódica, respectivamente. Nos processos reversíveis a carga de oxidação deve ser igual a carga de redução. A capacitância (em Farad) do eletrodo pode ser estimada dividindo a carga, Q , pelo intervalo de potencial, ΔV , da voltametria.

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{\int_0^t i(t) dt}{V_2 - V_1} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i(V) dV}{v \cdot (V_2 - V_1)} \quad (10)$$

onde Q é a média entre as cargas de oxidação e redução. A capacitância específica, C_{esp} , pode ser estimada dividindo a capacitância pela massa do filme.

Variando a velocidade de varredura, podemos analisar as mudanças na capacitância e obter informações sobre a cinética das reações eletroquímicas. A dependência da densidade de corrente de pico

(j_p) com a taxa de varredura (v) fornece um indicativo de quais processos estão limitando as reações redox, como por exemplo: processos de transferência de carga ou processos de transferência de massa (difusão). Neste trabalho, os filmes de PANI foram caracterizados por voltametrias cíclicas com diferentes taxas de varredura (entre 10 a 100 mV/s), no intervalo de potencial de -0,15 à 0,85 V (vs SCE).

1.9.2 Carga/Descarga a corrente constante

Os desempenhos dos filmes de PANI foram analisados por testes de carga/descarga a corrente constante, também conhecidos, como curvas galvanostáticas ou cronopotenciometrias de carga/descarga. Esta técnica é a que mais se aproxima das condições de uso dos dispositivos de armazenamento de energia como baterias e supercapacitores

As curvas galvanostáticas mostram o transiente do potencial (variação do potencial com o tempo) enquanto uma corrente constante é imposta ao sistema. O valor em módulo desta corrente é o mesmo na carga e descarga, no entanto os sinais são contrários, invertendo o sentido da reação em cada etapa. A variação do potencial indica que mudanças estão ocorrendo na interface eletrodo/eletrólito devido ao descarregamento da dupla camada elétrica e/ou às reações redox dos materiais ativos.

As curvas de carga/descarga a corrente constante são vantajosas, pois permitem uma comparação direta entre os tempos de carregamento e descarregamento, fornecendo a eficiência coulômbica do processo (η):

$$\eta \% = \frac{t_{descarga}}{t_{carga}} \cdot 100 \quad (11)$$

A capacitância do eletrodo pode ser estimada dividindo a carga fornecida no processo de descarga, pelo intervalo de potencial deste. Como a corrente é constante, a carga Q é dada pela multiplicação direta da corrente pelo tempo de descarga :

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V} \quad (12)$$

onde I é a corrente de descarga, Δt é o tempo que durou a descarga e ΔV é o intervalo de variação do potencial.

Esta variação do potencial deve ser controlada, fazendo com que a descarga finalize quando o potencial atinja o valor limite de funcionamento do eletrodo, pois um potencial maior começa a danificá-lo pela presença de reações irreversíveis. Na prática, o potenciostato é programado com determinados valores limites (*cut-off*), acima ou abaixo dos quais o fluxo de corrente é cessado. Neste trabalho foram utilizados

o limite inferior de 0 V (vs SCE) e o limite superior de 0,6 V (vs SCE). Estes limites foram escolhidos através de um estudo prévio das curvas de descarga em diferentes intervalos de potencial. Os testes de carga/descarga foram realizados com densidades de corrente entre 0,25 a 3 mA/cm².

1.9.3 Testes de Ciclabilidade

Para verificar a estabilidade dos filmes de PANI foram feitos testes de ciclabilidade por voltametria cíclica e por carga/descarga. Na ciclabilidade por voltametria foram varridos 100 ciclos no intervalo de potencial de -0,2 a 0,85 V, com uma taxa de varredura de 50 mV/s, e avaliado a perda de capacitância com a ciclagem. Para verificar a influência do intervalo de potencial na degradação do polímero, foram realizados, também, testes de ciclabilidade no intervalo de -0,2 a 0,6 V (50 mV/s). As ciclabilidades por carga/descarga foram realizadas com uma densidade de corrente de 0,75 mA/cm², com os limites de corte em 0 e 0,6 V. Com estes testes se obtém a retenção da capacitância (C/C_0) com o número de ciclos, indicando quão estável é o sistema, onde C_0 é a capacitância do primeiro ciclo de varredura para cada filme.

1.10 PSEUDOCAPACITOR SIMÉTRICO DE PANI

A configuração de pseudocapacitor utilizada neste trabalho foi a configuração simétrica (tipo I), composta por dois eletrodos idênticos de polianilina. Quando o pseudocapacitor está carregado, um eletrodo polimérico está no estado completamente dopado e o outro no estado desdopado. Durante a descarga, o potencial de cada eletrodo se modifica, de forma que o polímero desdopado se oxida, enquanto o dopado se reduz [34]. Para as medidas eletroquímicas nesta configuração, não se utiliza eletrodo de referência, sendo que a diferença de potencial é medida diretamente entre os dois eletrodos poliméricos. Utilizou-se a mesma célula eletroquímica usada na eletropolimerização dos filmes, com uma distância de aproximadamente 2 cm entre os dois eletrodos.

Os filmes escolhidos para caracterizar os pseudocapacitores simétricos foram filmes de PANI-HNO₃ e PANI-TFA, depositados potenciostaticamente em 0,8 V (vs SCE), com carga de 500 mC. As configurações testadas foram PANI-HNO₃ | 0,5 M de HNO₃ | PANI-HNO₃ e PANI-TFA | 0,5 M de TFA | PANI-TFA. Estes sistemas foram caracterizados por voltametria cíclica, curvas de carga/descarga e teste de ciclabilidade, de forma a obter a capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência do pseudocapacitor.

A energia e potência do sistema podem ser estimadas pelas curvas cronopotenciométricas [68], pelas seguintes equações:

$$E = \frac{I \cdot \Delta V \cdot \Delta t}{2} = \frac{C \cdot \Delta V^2}{2} \quad (13)$$

$$P = \frac{E}{t} = \frac{I \cdot \Delta V}{2} \quad (14)$$

onde I é a corrente de descarga; Δt o tempo de descarga e ΔV o intervalo de potencial. Normalizando estes valores pela massa do material ativo, encontramos a densidade de energia (Wh/kg) e a densidade de potência (W/kg), podendo, assim, situar o dispositivo no diagrama de Ragone.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados deste trabalho, buscando interpretá-los e discutir sua relevância e coerência perante alguns dados da literatura. A síntese eletroquímica da polianilina foi analisada na presença de diferentes ácidos (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e TFA) e foram investigadas as propriedades eletroquímicas e morfológicas destes filmes.

1.11 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS FILMES DE PANI

A rota de síntese da PANI escolhida neste trabalho foi a eletropolimerização anódica (potenciais positivos). A aplicação de uma tensão na célula eletroquímica provoca a oxidação do monômero de anilina, formando filmes de PANI dopados tipo-p. A síntese e a dopagem do polímero ocorrem simultaneamente pela incorporação de ânions na matriz polimérica, para manter a neutralidade da carga.

A PANI foi eletropolimerizada na presença dos seguintes ácidos: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e TFA. Pretende-se, com isto, verificar a influência do ânion dopante (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- ou CF_3COO^-) na síntese, no comportamento eletroquímico e na morfologia dos filmes, de forma a determinar qual ou quais destes filmes são mais viáveis para aplicação em pseudocapacitores.

A escolha destes ácidos foi realizada baseando-se nos seguintes fatores: i) a síntese eletroquímica da PANI ocorre normalmente em soluções ácidas, sendo que o H_2SO_4 é ácido mais utilizado [7, 58, 59], portanto o ácido sulfúrico foi escolhido como ponto de partida dos nossos testes, de forma a verificar a coerência dos resultados encontrados; ii) os ácidos escolhidos são ácidos fortes (grande capacidade de se dissociar em íons H^+), que resultam em uma maior condutividade elétrica e maior capacidade de protonação da PANI [58]; iii) as diferenças no tamanho e na carga dos íons dopantes podem resultar em filmes com comportamentos distintos (Cl^- e NO_3^- são ânions pequenos com alta simetria e alta mobilidade [69]; SO_4^{2-} pode ser considerado um ânion pequeno, porém é duplamente carregado e por isso apresenta baixa mobilidade [69] e CF_3COO^- é um ânion orgânico com alta eletronegatividade devido a presença dos três átomos de flúor).

Os filmes de PANI sintetizados na presença dos ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico e trifluoroacético serão representados, respectivamente, pelas siglas: PANI- H_2SO_4 , PANI- HCl , PANI- HNO_3 e PANI-TFA. O fato de utilizarmos soluções ácidas faz com que os filmes produzidos estejam

nas suas formas protonadas, sendo que seus estados de oxidação dependem exclusivamente dos potenciais utilizados nas sínteses.

Os métodos de eletropolimerização utilizados neste trabalho foram potenciodinâmico e potenciostático. Em primeiro lugar, os filmes foram eletropolimerizados pelo método potenciodinâmico (varredura do potencial), permitindo um melhor acompanhamento do processo de polimerização e de sua dependência com o potencial. A partir das curvas potenciodinâmicas foi escolhido o melhor valor de potencial para a realização das sínteses potenciostáticas (potencial fixo). Os resultados encontrados serão descritos a seguir.

1.11.1 Método Potenciodinâmico

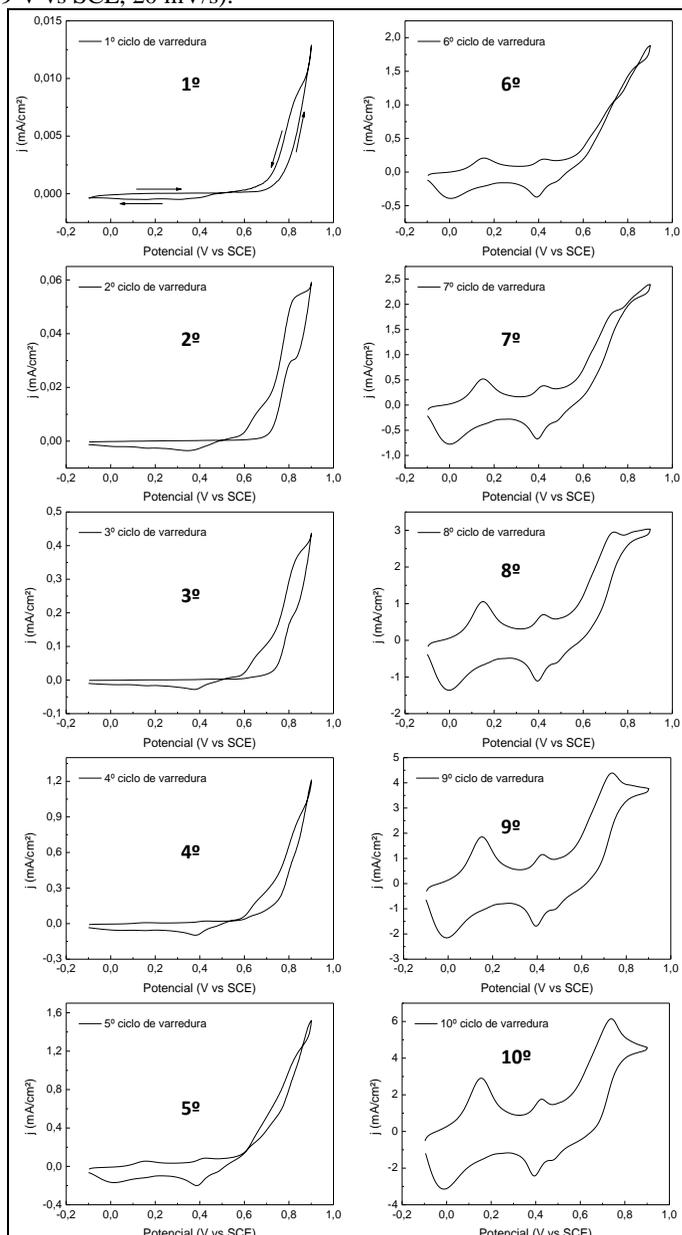
O método potenciodinâmico permite o crescimento do filme por repetidas varreduras do potencial na região de oxidação do monômero, onde cada varredura corresponde a um ciclo de deposição. As deposições potenciodinâmicas foram realizadas com 10 ciclos de varreduras no intervalo de potencial de -0,1 a 0,9 V (vs SCE), a uma taxa de varredura de 20 mV s^{-1} , a partir de soluções aquosas com 0,1 M de anilina e 0,5 M do ácido em questão (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ou TFA) ou 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA, utilizando ITO como substrato (área eletroativa: $0,28 \text{ cm}^2$).

A Figura 21 mostra os voltamogramas dos 10 primeiros ciclos de deposição do filme de PANI- H_2SO_4 . As curvas foram apresentadas individualmente, para que o perfil de cada ciclo ficasse mais evidente, permitindo compará-los e interpretar as mudanças no processo de polimerização. O voltamograma do primeiro ciclo de varredura corresponde à resposta eletroquímica da superfície livre do ITO (sem depósitos) em contato com o eletrólito. O que se observa na varredura direta deste 1º ciclo é uma corrente praticamente nula até aproximadamente 0,8 V (vs SCE). A partir de então temos um drástico aumento da corrente anódica, correspondendo ao início das reações de oxidação do monômero de anilina e subsequente deposição do filme. Quando inverte-se o sentido da varredura, a resposta da corrente não é exatamente a mesma, ou seja, as curvas de ida e volta não estão sobrepostas. A curva de volta é deslocada para potenciais menores e observa-se um cruzamento das curvas (laço de nucleação). Este comportamento é atribuído ao mecanismo de nucleação do filme polimérico com a mudança da superfície do substrato, de ITO para PANI, em analogia ao mecanismo observado nas deposições eletroquímicas de metais em que temos um potencial de deposição diferente para o substrato livre e para o substrato recoberto com o filme [70, 71]. Este afastamento entre as curvas é explicado também pelo fato de que, diferentemente dos

metais em que a deposição é baseada em apenas um passo eletroquímico (oxidação ou redução do íon a ser depositado), a deposição dos polímeros ocorre por sucessivos passos eletroquímicos, em que cada passo possui um potencial de ativação/oxidação diferente [71]. Sabe-se, também, que o potencial de oxidação diminui com o aumento do comprimento da cadeia polimérica [71]. Ou seja, após a oxidação dos monômeros o potencial requerido para continuar a processo de polimerização diminui, justificando que a varredura inversa seja deslocada para potenciais menores.

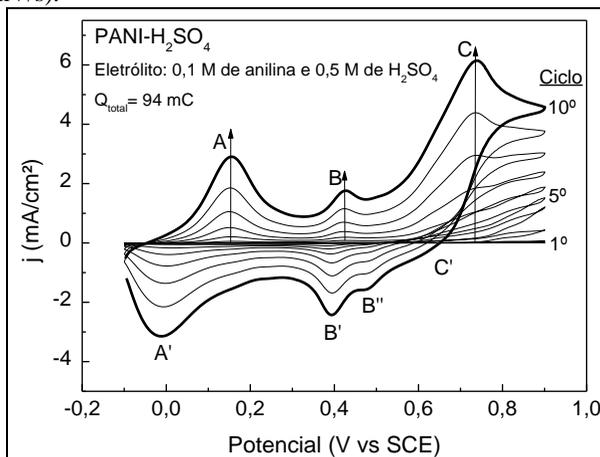
O laço de nucleação continua evidente nos voltamogramas dos cinco primeiros ciclos de deposição, e observa-se um aumento na densidade de corrente com cada ciclo, indicando o crescimento de um filme condutor. O perfil dos voltamogramas vai gradativamente se modificando na região de -0,1 a 0,6 V (vs SCE) passando a exibir os pares de picos redox característicos da PANI. Estes pares redox correspondem à resposta eletroquímica do filme de PANI já depositado sobre o substrato. A partir do 6º ciclo, as respostas redox se tornam bem evidentes, indicando que neste estágio o substrato de ITO foi recoberto uniformemente com o filme de PANI (terminou o processo de nucleação do filme).

Figura 21. Voltamogramas individuais correspondentes aos 10 primeiros ciclos do processo de polimerização potenciodinâmica do filme de PANI-H₂SO₄ (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s).



A Figura 22 mostra os 10 voltamogramas em um mesmo gráfico. O perfil destes voltamogramas é típico dos experimentos de deposição potenciodinâmica dos polímeros condutores, onde observa-se um aumento de corrente a cada ciclo, e a partir do terceiro ou quinto ciclo a presença dos pares redox do polímero [70, 71].

Figura 22. Voltamogramas correspondentes aos 10 primeiros ciclos do processo de polimerização potenciodinâmica do filme de PANI-H₂SO₄ (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s).



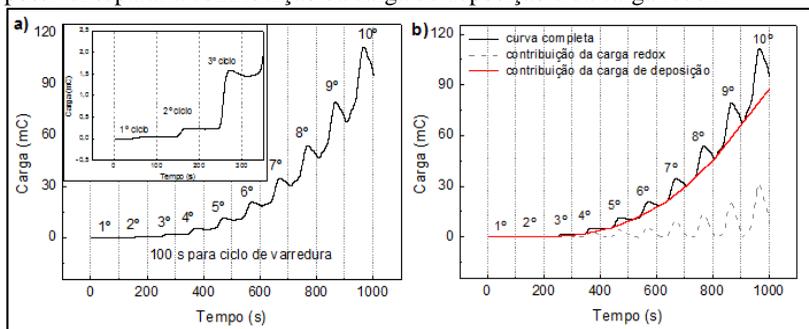
O perfil dos voltamogramas da Figura 22, especificamente, é coerente com o relatado na literatura para a deposição de PANI com ácido sulfúrico [59], onde observa-se os pares de picos redox (A/A', B/B' e C/C') característicos da polianilina [7, 58, 59]. Estes picos correspondem aos processos de oxidação e redução do filme polimérico já depositado sobre o substrato, e provocam apenas mudanças no estado de oxidação do filme, não contribuindo para o processo de deposição do filme (polimerização). O pico de oxidação A corresponde à transição entre os estados leucoesmeraldina e esmeradina, e o pico C à transição de esmeraldina para pernigranilina. O pico intermediário, B, não está associado com a mudança do estado de oxidação da PANI. Este pico normalmente é relacionado com respostas eletroquímicas de produtos intermediários da PANI (benzoquinonas e hidroquinonas) devido à hidrólise em meio aquoso [60]. Os picos de redução A', B' e C' estão relacionados com as reações inversas das descritas acima, completando os pares redox. Observa-se, também, um pequeno ombro próximo ao pico de redução B', que nomeamos B'', o qual, provavelmente, também está

relacionado à resposta redox de produtos intermediários. O par redox C/C' não fica perfeitamente evidente, pois na região acima de 0,7 V vs SCE (região típica deste par redox) há uma sobreposição de respostas eletroquímicas: processo de polimerização/crescimento do filme e resposta do filme já depositado sobre o substrato (mudanças no estado de oxidação da PANI).

Verifica-se na Figura 22 que a posição dos pares redox não se altera com os ciclos (os picos estão centrados no mesmo valor de potencial), indicando uma boa condutividade do filme depositado, pois num filme resistivo a posição dos picos se deslocaria a cada varredura. O aumento da densidade de corrente a cada ciclo é um indicativo de que mais sítios redox estão disponíveis, ou seja, a quantidade de PANI depositada sobre o substrato aumenta a cada ciclo (aumento na espessura do filme).

De forma resumida, o método potenciodinâmico mostrou que há dois processos ocorrendo simultaneamente: (i) polimerização e crescimento do filme polimérico na região acima de 0,7 V vs SCE; e (ii) reações de oxidação e redução do filme já depositado sobre o substrato. Ainda com os dados das deposições potenciodinâmicas, obtém-se um gráfico da carga pelo tempo de deposição (Figura 23), onde observa-se mais facilmente a presença destes dois processos.

Figura 23. a) Gráfico de carga em função do tempo para o processo de polimerização potenciodinâmica do filme de PANI-H₂SO₄ (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s); b) usando a função “peak analyzer” do programa Origin, foi possível separar a contribuição da carga de deposição e da carga redox.



A Figura 23a mostra o gráfico da carga em função do tempo de deposição para o processo de polimerização potenciodinâmica do filme de PANI-H₂SO₄. Cada ciclo de varredura leva 100 segundos para ser completado (varredura entre -0,1 e 0,9 V, a 20 mV/s). Considerando que a região de deposição do filme esteja entre os potenciais de 0,7 a 0,9 V,

esta região estaria no intervalo de 40 a 60 s após o início de cada ciclo. No detalhe da Figura 23 se exhibe um *zoom* do gráfico para os primeiros três ciclos de deposição (300 segundos iniciais).

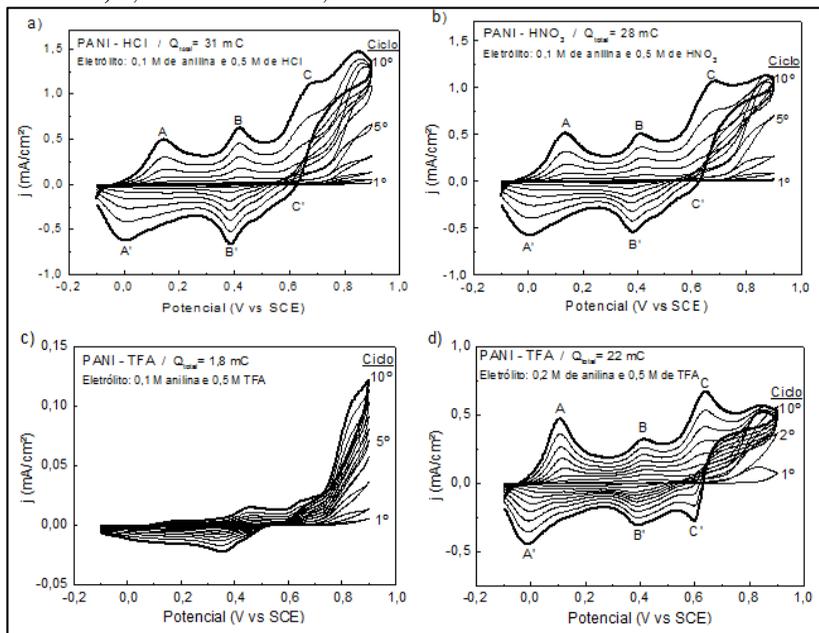
Observa-se na Figura 23a uma tendência de aumento da carga com o tempo de deposição, indicando, assim, o crescimento do filme. Apesar desta tendência, é possível observar ondulações na curva que estão relacionadas com as reações de oxidação e redução do filme já depositado no substrato. As reações de oxidação provocam um aumento na carga, enquanto as reações de redução provocam uma diminuição na carga, e como estes processos são reversíveis, eles acabam se anulando. Portanto, é possível separar da curva completa a contribuição da carga de deposição (tendência de aumento da curva) da contribuição das cargas redox (ondulações na curva). A Figura 23b mostra cada uma destas contribuições, as quais foram obtidas usando a função “*peak analyzer*” do programa Origin. A curva vermelha indica o comportamento efetivo do processo de polimerização, ou seja, a carga que realmente está sendo usada para o crescimento do filme. Em 10 ciclos de varredura a carga depositada foi 94 mC.

Para verificar a influência do ânion dopante no processo de polimerização, foram realizadas deposições potenciodinâmicas dos filmes de PANI também na presença dos ácidos clorídrico, nítrico e trifluoroacético (PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA). A Figura 24 mostra os voltamogramas dos 10 primeiros ciclos de deposição para os diferentes eletrólitos utilizados. O perfil destes voltamogramas é similar ao observado para a deposição potenciodinâmica do filme de PANI-H₂SO₄, onde observou-se um aumento na densidade de corrente a cada ciclo e uma resposta eletroquímica referente ao processo de nucleação/crescimento do filme (acima de 0,7 V vs SCE) e uma resposta eletroquímica referente às reações redox do filme já depositado sobre o substrato (picos A/A'/B/B' e C/C').

Para as deposições na presença do ácido clorídrico e nítrico (Figuras 24a e 24b) observa-se que a carga total depositada em 10 ciclos de varredura foi de 31 e 28 mC, respectivamente. Esta carga é aproximadamente 1/3 da carga depositada em 10 ciclos na presença do ácido sulfúrico (94 mC). Para a deposição na presença do ácido trifluoroacético, observa-se que o eletrólito de 0,1 M de anilina e 0,5 M de TFA (Figura 24c) resulta em um nível de corrente bem abaixo do observado para os outros ácidos, com uma carga total de deposição de apenas 1,8 mC em 10 ciclos de varredura. Os pares de picos redox são pouco evidentes, indicando que o filme não recobriu uniformemente o substrato. Para aumentar a densidade de corrente e, conseqüentemente, a

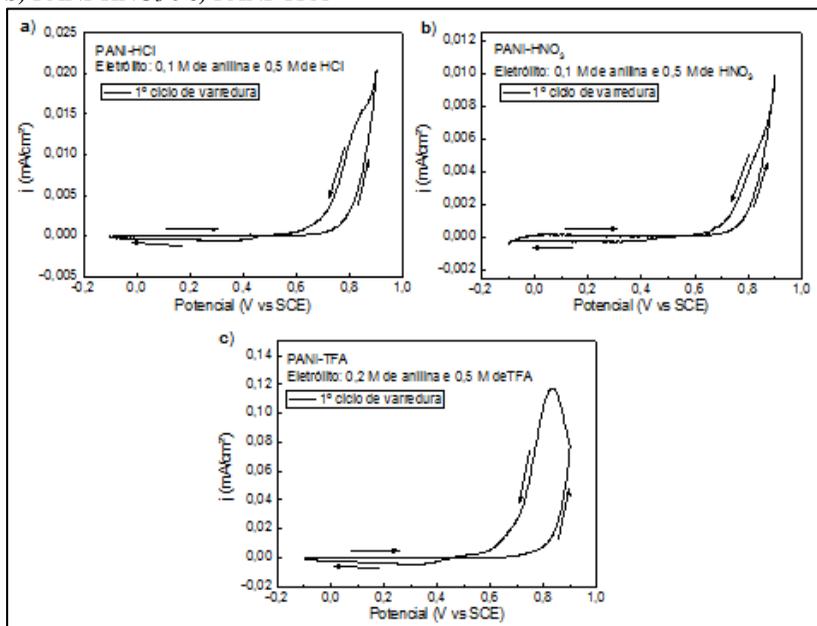
taxa de crescimento do filme, foram testadas outras concentrações de anilina e ácido trifluoroacético. A escolha do eletrólito de 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA (Figura 24d) resultou em uma carga total de 22 mC em 10 ciclos.

Figura 24. Voltamogramas dos 10 primeiros ciclos do processo de polimerização potenciodinâmica (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s) dos filme de PANI na presença de 0,1 M de anilina e a) 0,5 M de HCl; b) 0,5 M de HNO₃; c) 0,5 M de TFA ou d) 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA.



De modo geral, o primeiro ciclo de varredura corresponde à resposta eletroquímica da superfície livre do ITO (sem depósitos) em contato com o eletrólito e, por isso, apresenta um perfil bastante peculiar, indicando o início do processo de polimerização (oxidação dos monômeros de anilina). A Figura 25 mostra os voltamogramas correspondentes ao primeiro ciclo de varredura para os filmes de PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA.

Figura 25. Voltamogramas do primeiro ciclo do processo de polimerização potenciodinâmica (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s) dos filme de a) PANI-HCl; b) PANI-HNO₃ e c) PANI-TFA

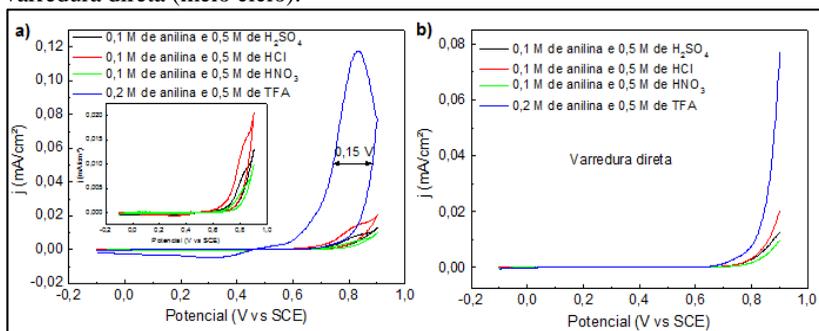


Para todos os voltamogramas da Figura 25 observa-se o mesmo comportamento descrito anteriormente o primeiro ciclo de deposição do filme de PANI-H₂SO₄: corrente praticamente nula até aproximadamente 0,8 V (vs SCE), onde a partir de então há um drástico aumento da corrente anódica, correspondendo ao início das reações de oxidação do monômero de anilina e subsequente deposição do filme. Quando inverte-se o sentido da varredura, a curva de volta é deslocada para potenciais menores e temos um cruzamento das curvas (laço de nucleação). A Figura 26 mostra em um mesmo gráfico os voltamogramas do primeiro ciclo de polimerização dos filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA. Os voltamogramas foram apresentados em um mesmo gráfico para facilitar a comparação entre eles.

Observa-se que o nível de corrente é praticamente o mesmo para as deposições com ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico (detalhe da Figura 26a), que correspondem à concentração de 0,1 M de anilina. A deposição com ácido trifluoroacético resultou em uma densidade de corrente quase 6 vezes maior que a detectada para os outros eletrólitos, e neste caso foi

utilizado o dobro da concentração de anilina. O afastamento entre as curvas de ida e volta também é maior para o caso do filme de PANI-TFA (0,15 V). Acredita-se que isto seja devido à utilização de uma maior concentração de anilina, resultando em mais monômeros disponíveis para o processo de oxidação/polimerização e, conseqüentemente, em uma maior corrente de deposição.

Figura 26. Voltamogramas do primeiro ciclo do processo de polimerização potenciodinâmica (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s) dos filme de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl; PANI-HNO₃ e PANI-TFA em **b)** temos o comportamento apenas da varredura direta (meio ciclo).

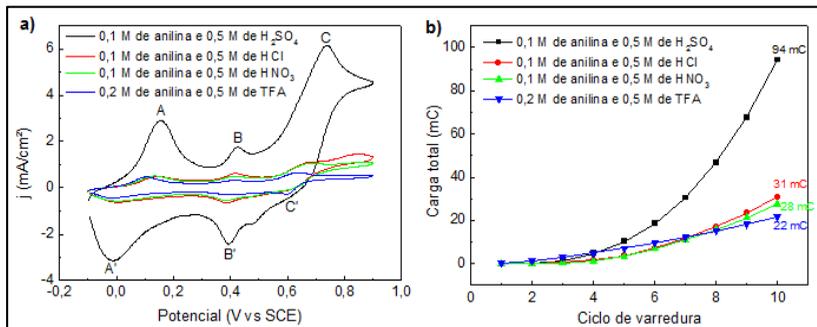


A Figura 26b mostra apenas as curvas da varredura direta (meio ciclo) onde observa-se mais claramente o potencial em que se inicia a oxidação dos monômeros. Para a concentração de 0,1 M de anilina (PANI-H₂SO₄, PANI-HCl e PANI-HNO₃) o aumento na corrente começou predominantemente em 0,8 V vs SCE, enquanto para a concentração de 0,2 M de anilina (PANI-TFA) a partir de 0,7 V vs SCE já observa-se um aumento significativo na corrente. Analisando apenas o primeiro ciclo de deposição, não é possível ser conclusivo sobre a influência do ácido no processo de polimerização, pois as diferenças entre as curvas de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl e PANI-HNO₃ foram pequenas.

Quando analisa-se os ciclos subsequentes, as diferenças entre os ácidos utilizados começam a aparecer (Figuras 22 e 24). Em 10 ciclos a carga total depositada foi de 94 mC para o filme de PANI-H₂SO₄, 31 mC para PANI-HCl, 28 mC para PANI-HNO₃ e 22 mC para PANI-TFA. As diferenças entre estes valores já são um indicativo de que o ácido influencia na taxa de polimerização. Para facilitar estas comparações, a Figura 27a mostra em um mesmo gráfico o décimo ciclo de deposição

para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA e a Figura 27b mostra o comportamento da carga depositada com o ciclo de varredura (considerando apenas a contribuição da carga de deposição, pois a carga redox se anula a cada ciclo).

Figura 27. a) Voltamogramas do décimo ciclo do processo de polimerização potenciodinâmica (-0,1 V a 0,9 V vs SCE, 20 mV/s) dos filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl; PANI-HNO₃ e PANI-TFA; b) carga total depositada em função do ciclo de varredura.



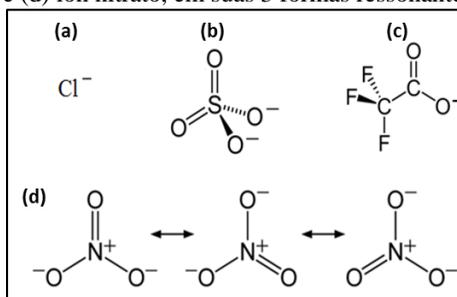
Observa-se na Figura 27a que a densidade de corrente detectada no décimo ciclo de deposição é relativamente maior para filme de PANI-H₂SO₄. Considerando o pico de oxidação A, as densidades de corrente neste pico foram de 2,90; 0,50; 0,50 e 0,47 mA/cm² para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA, respectivamente. Ou seja, a densidade de corrente na presença do ácido sulfúrico foi aproximadamente 6 vezes maior que a densidade detectada com os outros ácidos, e carga total depositada é aproximadamente 3 vezes maior que a carga dos outros filmes. O comportamento observado na deposição potenciodinâmica dos filmes de PANI-HCl e PANI-HNO₃ foram bem parecidos, tanto no formato dos voltamogramas, quanto nos valores de carga depositada. Portanto, considerando apenas a concentração de 0,1 M de anilina (PANI-H₂SO₄, PANI-HCl e PANI-HNO₃) observou-se 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. Este comportamento pode estar relacionado com o fato do ânion SO₄²⁻ ser duplamente ionizado enquanto os ânions Cl⁻ e NO₃⁻ são monovalentes.

A deposição de PANI-TFA a partir de 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA foi bastante peculiar. Este eletrólito resultou na maior densidade de corrente no primeiro ciclo de deposição e a menor densidade de corrente

no décimo ciclo. Ou seja, a alta concentração de anilina ajudou no aumento da corrente no início do processo de polimerização, onde a oxidação dos monômeros é o passo principal. No entanto, o ácido trifluoroacético não forneceu um ambiente favorável para a continuação das etapas, resultando em um filme com a menor carga depositada. Observa-se na Figura 27b, que até o sétimo ciclo a carga depositada para o filme PANI-TFA era maior que a carga depositada para os filmes de PANI-HCl e PANI-HNO₃, onde então, esta relação se inverte.

Esta discussão acerca da influência do ácido no processo de polimerização é bastante complexa. Uma das mais importantes características do ânion é a sua mobilidade no polímero. Os parâmetros tais como raio iônico, polaridade, simetria e carga determinam fortemente a interação dos ânions com a cadeia polimérica e, conseqüentemente, influenciam no processo de polimerização[58, 59, 69, 72-74]. Na Figura 28 tem-se a representação dos 4 tipos de ânions utilizados neste trabalho. Observa-se que são bem diferentes entre si: o íon cloreto é o menor, com distribuição de carga homogênea; o íon nitrato é maior, apresentando uma configuração trigonal e planar e também apresenta distribuição homogênea da carga líquida; o íon sulfato apresenta uma configuração tetragonal, a distribuição de carga não é simétrica e é duplamente ionizado; o íon CF₃COO⁻ apresenta a configuração mais complexa, com os átomos de flúor formando um tetraedro com um átomo de carbono, e o carbono restante com os oxigênios ficam num plano, sendo o maior dentre todos os ânions utilizados e apresenta distribuição de carga assimétrica. Parâmetros como tamanho, grau de ionização e simetria da distribuição da carga afetam a camada de solvatação, influenciando no grau de solubilidade e mobilidade dos ânions.

Figura 28. Representação dos ânions dopantes: a) íon cloreto, (b) íon sulfato e (c) íon CF₃COO⁻ e (d) íon nitrato, em suas 3 formas ressonantes.



Sabe-se que a deposição dos polímeros ocorre por sucessivos passos eletroquímicos, em que cada passo possui um potencial de oxidação diferente, e que a dopagem do polímero ocorre simultaneamente, pela incorporação de ânions na matriz polimérica, para manter a neutralidade da carga. As reações eletroquímicas normalmente apresentam estequiometria entre 2,07 e 2,6 F/mol de unidade monomérica, sendo 2 F/mol consumidos no processo de polimerização e a carga excedente consumida na dopagem [70]. Baseado nisto, acredita-se que os diferentes ácidos utilizados influenciam principalmente na carga consumida durante a dopagem da cadeia polimérica. O ânion SO_4^{2-} , por ser duplamente ionizado, consegue neutralizar o dobro de unidades monoméricas em comparação com os ânions Cl^- , NO_3^- e CF_3COO^- , que são monovalentes, o que poderia explicar o motivo pelo qual o eletrólito com H_2SO_4 resultou na maior taxa de deposição dentro os quatro ácidos utilizados. O TFA é um ácido orgânico, do grupo dos ácidos carboxílicos, ele é um ácido forte devido à influência dos três átomos de flúor extremamente eletronegativos. O ânion CF_3COO^- é o maior dentre os 4 ânions utilizados, portanto, uma possível explicação para a cinética mais lenta observada em deposição com TFA é a baixa mobilidade deste ânion, dificultando a dopagem da cadeia.

Em seu artigo, Zotti et al.[74] apresentaram um estudo da eletropolimerização da anilina por voltametria cíclica, na presença de diferentes ácidos, sobre substrato de carbono vítreo. Neste trabalho, os autores observaram que taxa de crescimento do filme de PANI na presença do ácido sulfúrico é aproximadamente 4 vezes maior do que na presença dos ácidos clorídrico e nítrico, sendo que estes dois últimos apresentaram valores praticamente idênticos. Também observaram uma cinética bem mais lenta quando TFA foi utilizado como dopante. Nesta tese a taxa de crescimento do filme de PANI com H_2SO_4 é 3 vezes maior que a observada com os dopantes HCl e HNO_3 , mostrando que qualitativamente os resultados são coerentes, mesmo levando em consideração que os eletrólitos e parâmetros de deposição são diferentes dos utilizados no artigo de Zotti [74]. O artigo classifica os dopantes utilizados em duas classes: classe 1, que apresentam dependência linear da carga total depositada com o número de ciclos (BF_4^- , ClO_4^- e CF_3COO^-), e classe 2: dependência quadrática da carga com o número de ciclos (SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^-). De acordo com os autores, os ânions da classe 1 são conhecidos por estabilizar grandes cátions em cristais e reduzir a solubilidade destes, enquanto os ânions da classe 2 são menores e normalmente formam sais mais solúveis. Logo, atribuem a diferença na taxa de crescimento ao fato de que cada classe de ânions apresenta

diferente solubilidade da cadeia polimérica, promovendo uma precipitação sobre o substrato mais rápida ou mais lenta. No entanto, não foi explicado neste artigo, a disparidade nas taxas de crescimento de PANI utilizando ânions de mesma classe (classe 2: ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico), observada também nesta tese. Uma outra possibilidade para as diferentes taxas de deposições, pode estar relacionada com diferenças na adsorção específica dos íons e com a estabilidade do par iônico formado que pode bloquear parcialmente o substrato e, assim, diminuir a taxa de polimerização. No artigo de Choi e Park diferenças no mecanismo de crescimento da PANI sob diferentes eletrólitos, são associadas com efeitos de hidrofobicidade do eletrólito (série de Hofmeister), onde quanto mais liofílico o íon menor será taxa de polimerização [75].

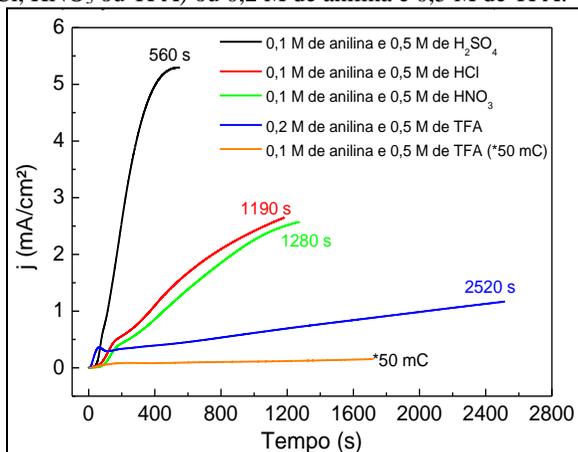
1.11.2 Método Potenciostático

No método potenciostático o potencial aplicado é mantido constante, o que permite um controle instantâneo da carga depositada sobre o substrato, pela integração direta do transiente de corrente. Neste trabalho, as deposições potenciostáticas foram realizadas no potencial de 0,8 V vs SCE a partir de soluções aquosas com 0,1 M de anilina e 0,5 M do ácido em questão (H_2SO_4 , HCl ou HNO_3) ou 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA, utilizando ITO como substrato ($A=0,28 \text{ cm}^2$). Este valor de potencial foi escolhido devido ao grande aumento na corrente anódica em 0,8 V (vs SCE), correspondente ao início da oxidação da anilina e ao subsequente crescimento do filme polimérico, observado nos primeiros ciclos de varredura das curvas potenciodinâmicas. A Figura 29 mostra os transientes de corrente (densidade de corrente em função do tempo) das deposições potenciostáticas dos filmes de PANI, usando diferentes eletrólitos.

O eletrólito com 0,1 M de anilina e 0,5 M de TFA (curva laranja) se mostrou inadequado para o processo de polimerização devido ao baixo nível de corrente. Portanto, para que as deposições na presença do TFA apresentassem um nível de corrente aceitável foi necessário utilizar um eletrólito com 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA. Comparando os diferentes ácidos, observa-se que a deposição na presença do H_2SO_4 nitidamente apresenta uma maior taxa de polimerização, alcançando a carga de 500 mC em 560 s. Enquanto as deposições dos filmes de PANI na presença dos outros ácidos levam no mínimo o dobro deste tempo para alcançar a carga de 500 mC (aproximadamente 1200 s com o HCl e HNO_3 e 2520 s com o TFA, mesmo com dobro da concentração de anilina). Este resultado é coerente com o observado nas deposições potenciodinâmicas

e confirma que existe uma influência do ácido utilizado na taxa de polimerização da PANI. De forma resumida, dentre os quatro ácidos utilizados, observamos que a deposição com H_2SO_4 foi a mais rápida de todas, HCl e HNO_3 apresentaram praticamente a mesma taxa de deposição e mesmo formato das curvas e o TFA resultou no processo mais lento de todos.

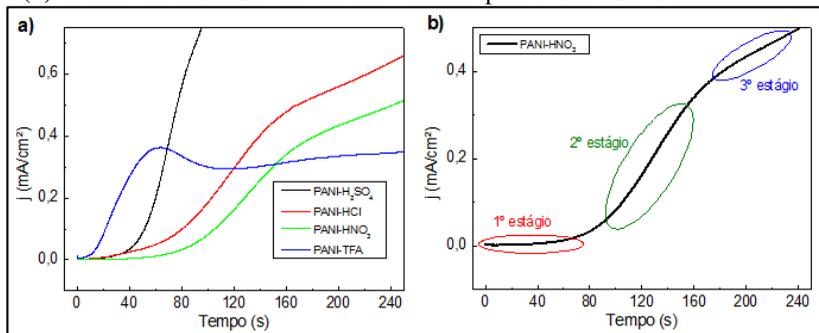
Figura 29. Transientes de corrente ($V = 0,8 \text{ V vs SCE}$) dos filmes de PANI utilizando eletrólitos aquosos com $0,1 \text{ M}$ de anilina e $0,5 \text{ M}$ do ácido em questão (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ou TFA) ou $0,2 \text{ M}$ de anilina e $0,5 \text{ M}$ de TFA.



Na Figura 30 temos um gráfico mostrando apenas os primeiros 250 s das deposições potenciostáticas dos filmes de PANI, onde é possível observar com mais detalhes o comportamento inicial dos processos de polimerização. Para estes instantes iniciais é possível identificar três comportamentos distintos nas curvas que serão denominados estágio 1, 2 e 3, conforme exemplificado na Figura 30b. Observa-se que os transientes de corrente apresentam uma região inicial em que a densidade de corrente é bem baixa (próxima de zero) e praticamente não se altera durante alguns segundos. O primeiro estágio da polimerização da PANI é a oxidação dos monômeros de anilina formando cátions radicais. Este estágio é o limitante da síntese da PANI, pois é a etapa que necessita do maior valor de potencial. De acordo com Abalyaeva et al. [58], esta etapa é conhecida como período de indução, em que as reações são limitadas pela oxidação dos monômeros de anilina. O potencial de oxidação diminui com o aumento do comprimento da cadeia polimérica [71], ou seja, após a oxidação dos monômeros, a energia requerida para continuar a processo

de polimerização diminui e, conseqüentemente, a taxa de crescimento passa a aumentar drasticamente.

Figura 30. Instantes iniciais dos transientes de corrente ($V = 0,8 \text{ V vs SCE}$) dos filmes de PANI, utilizando eletrólitos aquosos com (a) 0,1 M de anilina e 0,5 M do ácido em questão (H_2SO_4 , HCl ou HNO_3) ou 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA e (b) detalhe do transiente de corrente somente para PANI- HNO_3 .



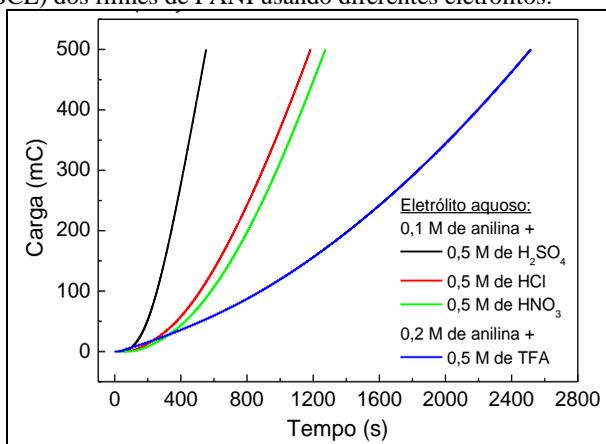
Considerando apenas os eletrólitos com 0,1 M de anilina, o período de indução foi de aproximadamente 40 s para o filme de PANI- H_2SO_4 e 80 s para os filmes de PANI- HCl e PANI- HNO_3 (para PANI-TFA com 0,1 M de anilina não é possível observar um aumento significativo na corrente). Isto indica novamente que o ânion dopante tem forte influência na cinética da polimerização e que o meio reacional pode servir de catalisador para a reação de oxidação da anilina. Após este período de indução, observa-se um segundo estágio, com crescimento aproximadamente linear, indicando que a taxa de polimerização se mantém quase estável nesta fase. Para a deposição de PANI- H_2SO_4 a inclinação da curva no segundo estágio é bem acentuada, indicando uma maior taxa de polimerização, enquanto nas deposições de PANI- HCl e PANI- HNO_3 o aumento na corrente é mais suave indicando uma menor taxa de polimerização. No terceiro estágio há uma mudança na inclinação das curvas, indicando uma diminuição do ritmo de crescimento nos três tipos de filme, no entanto esta diminuição é bem mais acentuada para PANI- HCl e PANI- HNO_3 . Ainda, no transiente de corrente do filme de PANI- H_2SO_4 (Figura 29) é possível observar uma tendência de estabilização da corrente nos instantes finais do processo, enquanto para os outros filmes não foi possível observar esta saturação na corrente dentro do intervalo de tempo analisado. Estes estágios observados podem ser relacionados com diferentes etapas do processo de polimerização. De

acordo com Heinze et. al. [70], o processo de polimerização é composto por 3 etapas: i) oxidação dos monômeros no eletrodo e a formação de oligômeros solúveis, criando uma camada de difusão; ii) deposição dos oligômeros no substrato, iniciando o estágio de nucleação e iii) propagação da cadeia polimérica, na qual os radicais presentes na solução se acoplam com o final da cadeia presa ao substrato [70].

Para a concentração com 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA, o comportamento nos instantes iniciais é bem diferente. O período de indução é bem curto, menor que 10 s, e há um pico em aproximadamente 60 s, onde a partir de então a densidade de corrente diminui e depois volta a subir com uma inclinação bem suave. Até os 60 s a curva de PANI-TFA apresenta a maior densidade de corrente dentre as quatro curvas estudadas, sendo que após este período as relações se invertem. Acredita-se que a alta concentração de monômeros de anilina favoreceu o aumento da corrente nos instantes iniciais, quando o processo de oxidação do monômero é o estágio limitante. No entanto, o TFA, pela sua baixa mobilidade, e talvez pela alta estabilidade do par iônico, acaba dificultando o processo de polimerização, resultando assim na menor taxa de crescimento.

Integrando a corrente em função do tempo de deposição obtém-se a carga depositada. A Figura 31 mostra o gráfico da carga em função do tempo para as deposições potencioestáticas dos filmes de PANI utilizando diferentes eletrólitos.

Figura 31. Carga em função do tempo para as deposições potencioestáticas ($V=0,8$ V vs SCE) dos filmes de PANI usando diferentes eletrólitos.



Comparando as Figuras 27 e 31 percebe-se que o comportamento da carga pelo tempo de deposição é bastante similar nas deposições potenciostáticas e potenciodinâmicas, indicando coerência entre elas. Em ambas os casos o uso de H_2SO_4 resultou na maior taxa de deposição, filmes preparados com HCl e HNO_3 apresentaram comportamentos similares e uma taxa de deposição intermediária, enquanto o uso de TFA resultou na menor taxa de deposição (exceto nos instantes iniciais, em que o dobro da concentração de anilina levou à uma alta taxa de polimerização). Portanto, independentemente do método de deposição, a influência do ácido foi a mesma no processo de polimerização. A desvantagem do método potenciodinâmico é que durante a varredura do potencial o polímero depositado sofre reações de oxidação e redução, competindo com o processo de crescimento do filme, resultando assim em uma síntese muito longa. Além disso, as reações redox que ocorrem a cada ciclo podem diminuir a ciclabilidade do filme nos testes de capacitância. Por este motivo, o método potenciostático foi escolhido para fabricar os filmes deste trabalho. Os filmes depositados potenciostaticamente em 0,8 V foram caracterizados morfológicamente e eletroquimicamente, cujos resultados serão apresentados nas próximas seções.

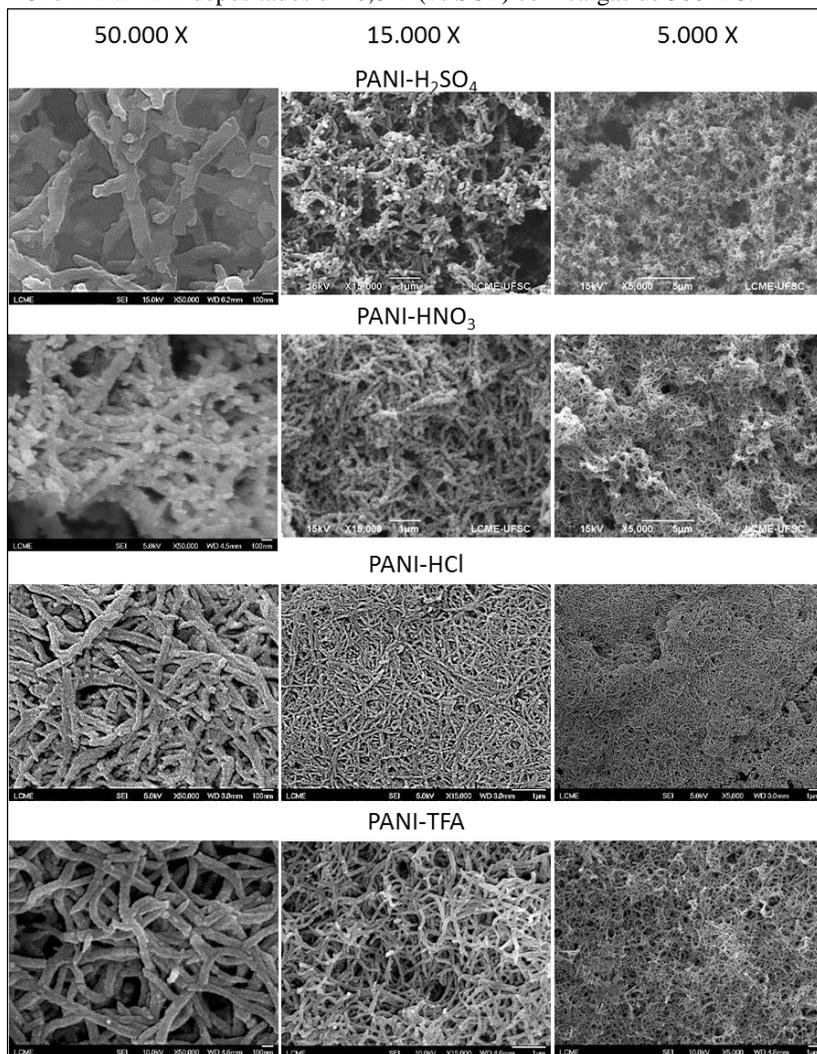
1.12 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Neste trabalho pretende-se avaliar o potencial de aplicação dos filmes de PANI como eletrodos de pseudocapacitores, e para tanto se faz necessário caracterizar suas propriedades morfológicas e eletroquímicas verificando se existe uma relação entre elas. Estas caracterizações foram feitas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura para observar a morfologia dos filmes; da técnica de perfilometria, para determinar as espessuras dos filmes e análise de área superficial (BET) para avaliar a porosidade dos filmes. Os resultados encontrados serão descritos a seguir.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície dos filmes de polianilina foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 32 mostra imagens de MEV com aumentos de 50.000, 15.000 e 5.000 X para os filmes de PANI- H_2SO_4 , PANI- HNO_3 , PANI- HCl e PANI-TFA, depositados em 0.8 V (vs SCE) sobre ITO ($A = 0,28 \text{ cm}^2$), com carga de 500 mC.

Figura 32. Imagens de MEV dos filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HNO₃, PANI-HCl e PANI-TFA depositados em 0,8 V (vs SCE) com cargas de 500 mC.



Pelas imagens observa-se que estes filmes de PANI apresentam uma estrutura fibrilar, nas quais as fibras estão entrelaçadas e distribuídas aleatoriamente, formando uma rede reticulada tridimensional. O entrelaçamento das fibras deixa espaços vazios, levando a uma elevada área superficial. Espera-se que esta morfologia porosa facilite o acesso

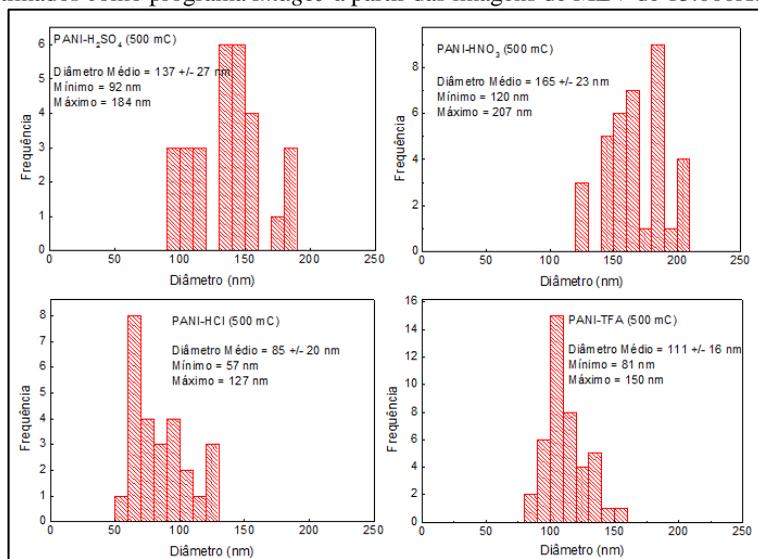
dos íons ao eletrodo de PANI e, conseqüentemente, a troca de carga durante os processos redox, resultando, assim, em uma alta capacitância específica. Os resultados das caracterizações eletroquímicas destas amostras serão mostrados na seção 4.4.

Apesar da aparente similaridade entre as estruturas, é possível observar diferenças entre elas, dependendo do ácido utilizado na síntese. Para os filmes de PANI-HCl e PANI-TFA a estrutura fibrilar é mais evidente, apresentando fibras longas, lisas, homogêneas e predominantemente distribuídas no plano horizontal, enquanto nos filmes de PANI-H₂SO₄ e PANI-HNO₃ a superfície das nanofibras não é tão uniforme. No filme de PANI-HNO₃ se observam pequenos espinhos nas fibras, indicando o início de um crescimento tridimensional (desmembramento da fibra em outras direções). No filme de PANI-H₂SO₄ as fibras são bem curtas e desalinhadas, causado pelo seu crescimento tridimensional com desmembramentos da fibra em várias direções (crescimento de “galhos” ou “ramos”), aparentando uma morfologia mais esponjosa do que fibrilar.

A distribuição de tamanho das fibras foi verificada usando o programa *ImageJ*, com o qual se estimou a largura/diâmetro de no mínimo 25 fibras para cada ácido utilizado. A Figura 33 mostra os histogramas destas distribuições de tamanho para os quatro ácidos testados. O diâmetro médio das fibras estimado foi de (85 ± 20) , (111 ± 16) , (137 ± 27) e (165 ± 23) nm para os filmes de PANI-HCl, PANI-TFA, PANI-HNO₃ e PANI-H₂SO₄, respectivamente (PANI-HCl < PANI-TFA < PANI-HNO₃ < PANI-H₂SO₄). As diferenças na morfologia e nos diâmetros das fibras indicam, novamente, que existe influência do ácido dopante no crescimento dos filmes. Os filmes de PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA, em que a taxa de polimerização é lenta, resultaram em uma estrutura fibrilar mais evidente, enquanto o filme de PANI-H₂SO₄, cuja taxa de polimerização foi bastante elevada, resultou em uma estrutura esponjosa, com crescimento das fibras em todas direções. As diferenças observadas na morfologia dos filmes de PANI-HCl e PANI-HNO₃, cuja taxa de polimerização foi praticamente a mesma, indicam que a velocidade do processo não é o único fator determinante na morfologia. No artigo de Choi e Park [75] filmes de PANI foram eletropolimerizados na presença de HClO₄, H₂SO₄ e HNO₃, tendo sido observadas diferentes morfologias (compacta ou fibrilar), de acordo com o eletrólito utilizado na síntese. De acordo com os autores, estas diferenças são resultantes de efeitos de hidrofobicidade do eletrólito [75]. Esta hipótese vai de encontro ao proposto por Zotti et al. [74] de que a solubilidade do eletrólito

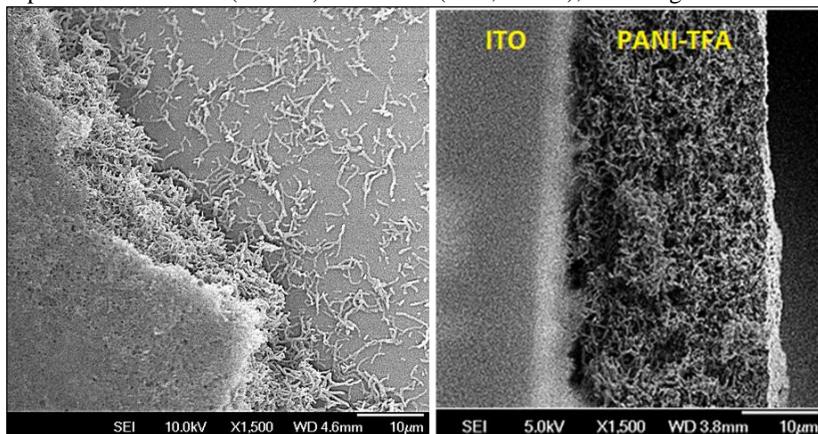
influencia na taxa de crescimento e na morfologia do filme sendo que quanto mais solúveis os sais menos compactos serão os depósitos.

Figura 33. Histogramas dos diâmetros das fibras de PANI. Os diâmetros foram estimados como programa *ImageJ* a partir das imagens de MEV de 15.000X.



A Figura 34 mostra imagens de MEV do filme de PANI-TFA com carga de 500 mC. A imagem da esquerda mostra uma região onde o filme foi propositalmente removido, sendo possível observar que a morfologia fibrilar não é apenas superficial, mas se mantém nas camadas mais internas do filme. Na imagem da direita podemos ver a seção transversal do filme (amostra foi clivada ao meio), confirmando que o crescimento fibrilar ocorre desde a superfície do substrato de ITO e, portanto, todo o volume do filme é fibrilar e poroso. Se existe uma camada compacta cobrindo a superfície do substrato esta deve ser de poucos nanômetros de espessura, pois não é identificada na imagem. No capítulo 2 do livro *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*, Vorontzjev et. al. [71] mencionam que uma característica importante da estrutura interna dos filmes poliméricos é a existência de uma “camada compacta” (espessura em torno de 10-30 nm) cobrindo toda a superfície do substrato. Segundo os autores, após esta camada, o filme passa a crescer de forma porosa, com a morfologia sendo determinada pelas condições de síntese.

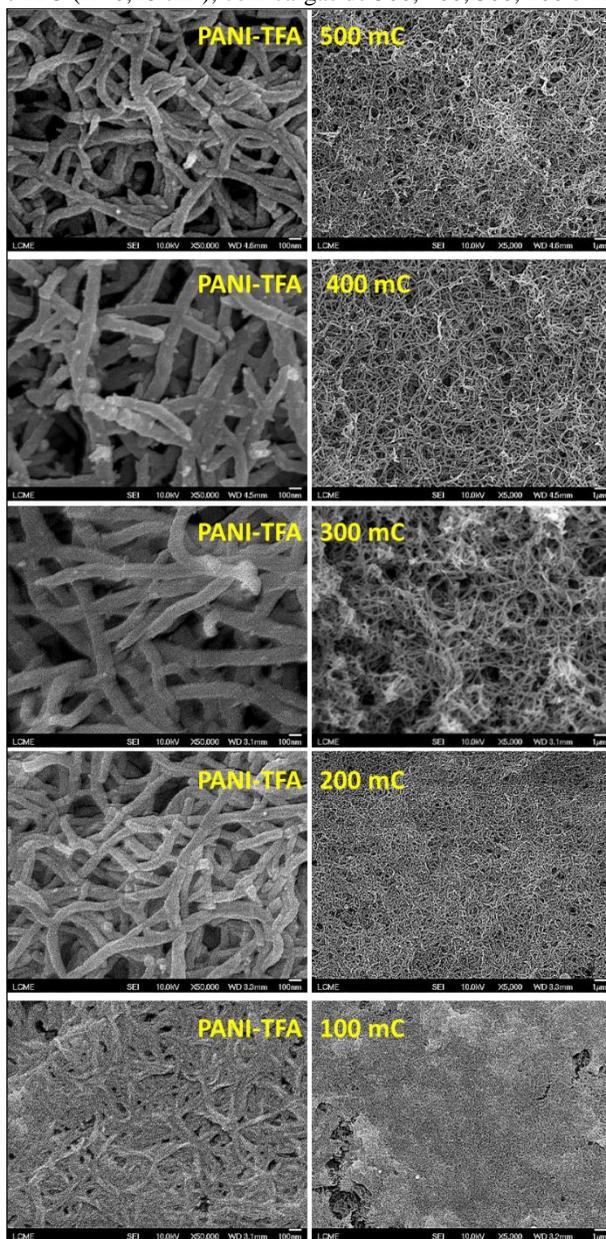
Figura 34. Imagens de MEV com aumentos de 1.500 X do filme de PANI-TFA depositados em 0,8 V (vs SCE) sobre ITO ($A=0,28 \text{ cm}^2$), com carga de 500 mC.



A Figura 35 mostra as imagens de MEV com aumentos de 50.000 X e 5.000 X para os filmes de PANI-TFA depositados em 0,8 V (vs SCE) sobre ITO, com cargas entre 100 e 500 mC. Observa-se que a morfologia fibrilar está presente em todas as amostras.

O diâmetro das fibras de PANI-TFA foi estimado e os valores encontrados foram (89 ± 13) , (135 ± 22) , (118 ± 26) e (111 ± 16) nm para os filmes de 200, 300, 400 e 500 mC, respectivamente. No filme com 100 mC não foi possível estimar os diâmetros, pela falta de nitidez da imagem, mas visualmente os tamanhos das fibras parecem ser menores que nos demais filmes. Portanto, para as cargas de 100 a 300 mC, há um aumento do tamanho das fibras com o aumento da carga, indicando um aumento na porosidade do filme. Os filmes com 100 e 200 mC são visivelmente bem mais compactos que os outros filmes.

Figura 35. Imagens de MEV dos filmes de PANI-TFA depositados em 0.8 V (vs SCE) sobre ITO ($A=0,28 \text{ cm}^2$), com cargas de 500, 400, 300, 200 e 100 mC.

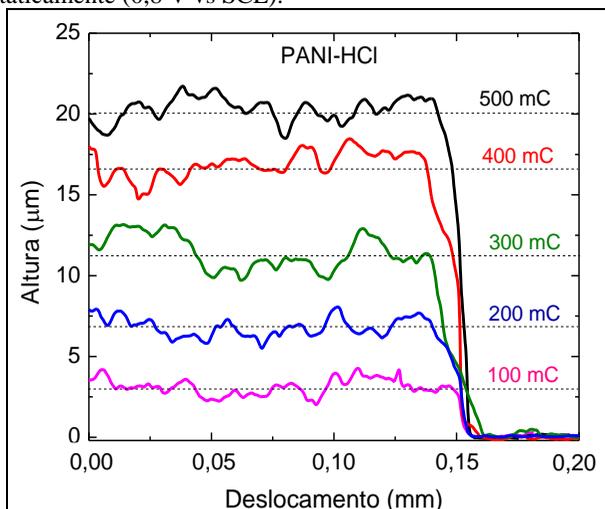


De forma resumida esta seção de caracterização morfológica mostrou que os filmes fabricados neste trabalho apresentam predominantemente uma estrutura nanofibrilar. Filmes de polianilina com morfologia nanofibrilar já foram reportados tanto por síntese química [21, 76] como por síntese eletroquímica [7, 22, 75]. Huang e Kaner descrevem em seu artigo [21] que a morfologia da polianilina é intrinsecamente nanofibrilar, sendo necessário controlar a cinética do processo de forma a favorecer o crescimento fibrilar e evitar a formação de aglomerados com crescimento desordenado. A vantagem desta morfologia é que, quando satisfeitas as condições ideais, ela se forma naturalmente, sem a necessidade de usar qualquer agente direcional para seu crescimento, como moldes, que exigem futuros tratamentos para sua remoção, ou surfactantes, que modificam as propriedades elétricas do polímero. Portanto, pela síntese escolhida neste trabalho, tem-se naturalmente um filme nanoestruturado na forma de fibras, que é extremamente promissor para aplicações em pseudocapacitores, nos quais uma elevada área superficial é desejada, para facilitar a troca de carga e formar a dupla camada elétrica. Os resultados das caracterizações eletroquímicas destas amostras serão mostrados na seção 4.4

4.2.2 Perfilometria

Medidas de perfilometria de contato foram realizadas para determinar a relação entre a espessura dos filmes e a carga depositada, além de verificar a rugosidade dos filmes. Estas medidas foram obtidas fazendo um risco na região central das amostras, formando, desta maneira, um degrau, que corresponde à espessura do filme. As amostras foram posicionadas no perfilômetro, de forma que o movimento horizontal da ponteira cruzasse o degrau criado. Durante este movimento ocorre um deslocamento da ponteira na vertical em resposta às alterações na superfície da amostra e obtém-se um perfil do degrau. Para exemplificação, a Figura 36 mostra os perfis de varredura (altura em função do deslocamento horizontal) obtidos para os filmes de PANI-HCl preparados potenciostaticamente (0,8 V vs SCE) sobre ITO ($A=0,28 \text{ cm}^2$), com cargas entre 100 e 500 mC. A altura do degrau corresponde à espessura dos filmes.

Figura 36. Perfil de varredura na superfície dos filmes de PANI-HCl preparados potenciostaticamente (0,8 V vs SCE).



Observa-se que a superfície dos filmes é bastante rugosa, em concordância com o observado nas imagens de MEV, onde verificou-se uma morfologia fibrilar, com poros e irregularidades na superfície. Foi usado o tratamento de dados do *software Origin* para encontrar a linha média correspondente à altura do filme e seu desvio quadrático médio. Este desvio se refere às variações de altura do filme e será designado como a rugosidade do filme.

Para cada amostra foram realizados três perfis de varredura em diferentes regiões da amostra, conforme explicado na seção 3.3.2. Os valores finais de espessura são a média aritmética destas medidas. Essas análises foram realizadas também para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HNO₃ e PANI-TFA, preparados potenciostaticamente (0,8 V vs SCE) com as mesmas cargas. O perfil de varredura para todos os filmes é bastante similar aos mostrados na Figura 36. Na tabela 2 estão relacionados os valores médios de espessura e rugosidade encontrados para os filmes de polianilina com diferentes dopantes e diferentes cargas de deposição. O erro mostrado nesta tabela corresponde ao desvio padrão nas medidas de espessura e rugosidade, relacionados com os três perfis de varredura para cada amostra. O erro do instrumento é muito inferior ao estatístico.

Tabela 2. Valores médios de espessura e rugosidade resultantes das medidas de perfilometria dos filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA preparados com diferentes cargas.

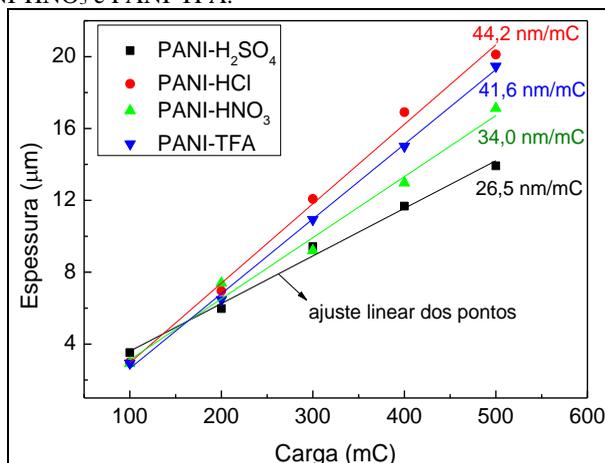
Carga (mC)	PANI-H ₂ SO ₄		PANI-HCl		PANI-HNO ₃		PANI-TFA	
	Espessura (μm)	Rugosidade (μm)	Espessura (μm)	Rugosidade (μm)	Espessura (μm)	Rugosidade (μm)	Espessura (μm)	Rugosidade (μm)
100	3,52 \pm 0,08	0,37 \pm 0,08	2,98 \pm 0,07	0,7 \pm 0,1	2,9 \pm 0,2	0,45 \pm 0,04	2,9 \pm 0,4	0,8 \pm 0,6
200	5,9 \pm 0,3	0,38 \pm 0,04	6,9 \pm 0,3	0,9 \pm 0,2	7 \pm 1	0,8 \pm 0,4	6,5 \pm 0,2	1,05 \pm 0,04
300	9,4 \pm 0,9	0,58 \pm 0,09	12,1 \pm 0,7	1,1 \pm 0,2	9,2 \pm 0,4	0,55 \pm 0,09	11 \pm 1	0,95 \pm 0,09
400	11,7 \pm 0,2	0,49 \pm 0,04	16,9 \pm 0,6	1,4 \pm 0,3	12,9 \pm 0,3	0,7 \pm 0,1	15,0 \pm 0,4	1,2 \pm 0,1
500	13,9 \pm 0,3	0,6 \pm 0,1	20,1 \pm 0,9	0,91 \pm 0,08	17,1 \pm 0,1	0,83 \pm 0,03	19,5 \pm 0,7	0,83 \pm 0,04

Pela Tabela 2 percebe-se que a rugosidade dos filmes de PANI é elevada, com valores entre 0,4 a 1,4 μm . Como foi escolhido trabalhar com filmes espessos, estas rugosidades são aceitáveis, já que os valores de rugosidade são da ordem de 5% dos valores de espessura dos filmes. Os filmes preparados com a menor carga, 100 mC, resultaram no menor valor de rugosidade dentro da sequência de cargas testadas com um mesmo ácido. A alteração da rugosidade com a carga foi aleatória, não sendo possível identificar uma tendência de comportamento.

Os filmes preparados com carga de 100 mC apresentaram uma espessura aproximada de 3 μm para os quatro ácidos utilizados. Com o aumento da carga as espessuras resultantes para cada ácido começaram a se diferenciar. As espessuras médias encontradas para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA com carga de 500 mC foram: (13,9 \pm 0,3); (20,1 \pm 0,9); (17,1 \pm 0,1) e (19,5 \pm 0,7) μm , respectivamente. Ou seja, para uma mesma carga nominal de 500 mC, o filme de PANI-H₂SO₄ resultou na menor espessura medida.

A Figura 37 mostra os gráficos da espessura em função da carga para os diferentes filmes testados. Observa-se que a espessura aumenta com a carga depositada de forma razoavelmente linear, onde as linhas contínuas correspondem ao ajuste linear dos pontos experimentais. O coeficiente angular da reta fornece a razão entre a espessura do filme e a carga eletropolimerizada, estas razões foram em ordem crescente (26,5 \pm 0,1); (34,0 \pm 0,2); (41,6 \pm 0,1) e (44,2 \pm 0,2) nm/mC para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HNO₃, PANI-TFA e PANI-HCl, respectivamente.

Figura 37. Espessura em função da carga para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA.



As diferenças nos valores de espessura podem ser associadas com diferenças na eficiência da síntese para cada ácido utilizado. Nos processos de eletrodeposição o transiente de corrente contabiliza toda a carga que flui através dos eletrodos, incluindo os processos onde ocorre a liberação de carga, sem que haja a incorporação de íons no depósito, como por exemplo, a hidrólise da água. Em geral, a carga efetiva do depósito obtido é sempre menor do que a carga nominal, obtida pela integração do transiente de corrente. A razão entre a carga efetiva e a carga nominal fornece a eficiência do banho eletrolítico. No caso específico dos polímeros, a síntese eletroquímica ocorre por sucessivos passos de oxidação, acoplamento de radicais e rearomatização. Portanto, devido ao grande número de passos, algumas destas reações não contribuem para a deposição da cadeia polimérica (carga efetiva) mas contribuem para a carga nominal, resultando em uma baixa eficiência. Estas perdas podem ser associadas à formação de cátions radicais e oligômeros que ficam suspensos no eletrólito e à formação de ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas já depositadas [71]. Portanto, as diferentes espessuras observadas para os filmes de PANI depositados com mesma carga nominal, podem ser resultantes de diferenças na carga efetiva depositada sobre o eletrodo na presença de cada ácido. Sendo assim, a deposição na presença do ácido sulfúrico, por ocorrer com uma elevada taxa de polimerização, resulta em uma menor carga efetiva, menor eficiência do banho, resultando em um filme mais fino do que com os outros ácidos em que a taxa de eletropolimerização foi mais lenta. Corroborando esta

hipótese, Huerta-Vilca et al. publicaram um artigo [77] em que depositaram polianilina galvanostaticamente (corrente constante) e encontraram uma eficiência de 37,7% para a deposição da PANI em ácido sulfúrico e 62,2% para deposição em ácido nítrico, que não são, necessariamente, a mesma eficiência para os filmes desta tese.

A diferença nos valores de espessura pode ser associada, também, às diferenças na morfologia dos filmes, as quais podem ocupar um maior ou menor volume. Considerando os filmes com carga nominal de 500 mC, verificamos que o filme de PANI-H₂SO₄ apresentou a menor espessura, (13,9 ± 0,3) nm, sendo que em suas imagens de MEV identificamos uma morfologia esponjosa e maior diâmetro das fibras. O filme de PANI-HNO₃ resultou em valor intermediário de espessura, (17,1 ± 0,1) nm, e sua morfologia pode ser identificada como intermediária da morfologia esponjosa e fibrilar. Finalmente, os filmes de PANI-HCl e PANI-TFA, que apresentaram morfologia fibrilar e menores diâmetros de fibras, resultaram nas maiores espessuras, (20,1 ± 0,9) e (19,5 ± 0,7) nm, respectivamente. Estes resultados indicam que a morfologia esponjosa (fibras desmembradas em várias direções) deve ocupar um menor volume do que a morfologia fibrilar. A morfologia dos filmes está relacionada à taxa de polimerização e, conseqüentemente, à eficiência do banho eletrolítico. Portanto, as diferentes espessuras encontradas podem ser justificadas tanto pelas diferenças na morfologia, quanto pelas diferenças nas eficiências do processo de eletropolimerização, já que estas propriedades estão correlacionadas.

4.2.1 Análise de área superficial (BET)

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a análise superficial dos filmes produzidos neste trabalho. A área superficial específica (m²/g) e o volume de poros específico (cm³/g) foram obtidos pelas análises por isotermas de BET e BJH. Na Tabela 3 temos os valores encontrados para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA preparados pelo método potencioestático a 0,8 V (vs SCE), com carga de 500 mC

Tabela 3. Valores de área superficial e volume de poros para os filmes de PANI.

<i>Filme</i>	<i>Área Superficial (m²/g)</i>	<i>Volume de poros (cm³/g)</i>
<i>PANI-H₂SO₄</i>	174	0,40
<i>PANI-HCl</i>	447	0,65
<i>PANI-HNO₃</i>	497	0,81
<i>PANI-TFA</i>	324	0,58

Observa-se que, com relação à área superficial, o filme de PANI-HNO₃ apresentou o maior valor, 497 m²/g, e o filme de PANI-H₂SO₄ apresentou o menor valor, 174 m²/g. Os valores obtidos para o volume de poros também indicam que estes dois filmes são o mais poroso, e o menos poroso, respectivamente. Importante ressaltar, que o filme preparado com ácido sulfúrico apresentou a menor espessura, medida na perfilometria, corroborando com a hipótese de que sua estrutura é a mais compacta. Na literatura, encontramos valores entre 10-68 m²/g para nanofibras de PANI preparadas por síntese química [20, 78, 79] ou por microondas [58]. Valores bem mais altos foram relatados na referência [80], 630 m²/g, para filmes de PANI *hypercross-linked* preparados por microondas e na referência [81], 817 m²/g, para nanofibras de PANI preparadas com clorofórmio (CHCl₃). No entanto, os valores obtidos neste trabalho são, de nosso conhecimento, os mais altos já encontrados em filmes preparados sem adição de aditivos ou agentes porogênicos, mostrando a alta potencialidade deste material.

1.13 DETERMINAÇÃO DA MASSA DOS FILMES DE PANI

Os parâmetros que caracterizam o desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia, como potência, energia, capacidade de armazenamento de carga e capacitância, são normalmente expressos em termos da massa do material ativo. Este fato torna a determinação da massa uma etapa importantíssima, pois valores super ou subestimados podem levar a resultados de capacitância específica (F/g) irreais. As técnicas para determinação da massa são indiretas, sendo preciso analisar cuidadosamente e criticamente seus resultados para evitar equívocos. Por exemplo, Peng et. al. escreveram um artigo [10] criticando os valores exagerados de capacitância específica, da ordem de 3400 F/g [82], encontrados para filmes de PANI nanoestruturados na forma de nanohastes (*nanorods*) alinhadas verticalmente, pois tais valores são contraditórios com o mecanismo de armazenamento de carga dos polímeros condutores, cujo valor teórico máximo deveria ser de aproximadamente 1300 F/g, já considerando as contribuições da pseudocapacitância e da dupla camada elétrica. Os autores acreditam que o elevado valor de capacitância encontrado seja resultado da subestimação da massa do material ativo. Comentam, ainda, que estimar a máxima capacitância teórica como no exemplo da PANI, pode e deve ser feito com outros materiais de eletrodos, como outros polímeros condutores, óxidos de metais de transição ou carbono funcionalizado,

para evitar equívocos na apresentação dos resultados experimentais. Baseado nisto, a presente seção pretende mostrar como foram determinadas as massas dos filmes de PANI produzidos neste trabalho, analisando criticamente a validade ou não dos resultados encontrados. As massas puderam ser estimadas teoricamente usando a equação de Faraday aplicada à reação de transferência de carga que ocorre nos eletrodos, e experimentalmente pela microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ).

4.3.1 Método Teórico

As sínteses eletroquímicas dos polímeros condutores normalmente consomem $(2+\gamma)$ elétrons por unidade monomérica (processo de oxidação). O primeiro termo está relacionado com 2 elétrons que são retirados de cada monômero para formar as ligações σ entre dois monômeros vizinhos na cadeia polimérica, e a carga extra, γ , está relacionada à dopagem da cadeia polimérica, ou seja, os elétrons necessários para oxidar a cadeia polimérica final com a incorporação de ânions (dopantes) para neutralizar o excesso de carga. Assim, γ fornece o nível de dopagem da cadeia polimérica (razão molar de ânions dopantes por unidades monoméricas no polímero oxidado) [70, 71]. Portanto, a massa equivalente por elétron consumido durante a eletropolimerização, M_{eq} , pode ser encontrada pela equação:

$$M_{eq} = \frac{(M_M + \gamma \cdot M_A)}{(2 + \gamma)}$$

onde M_M é a massa molecular do monômero na cadeia polimérica e M_A é a massa molecular do ânion dopante [14, 77].

A massa total, M , de polímero depositado pode ser calculada pela equação abaixo, assumindo 100% de eficiência na polimerização, ou seja, que toda carga nominal resulte em depósito de material.

$$M = \frac{Q \cdot M_{eq}}{F}$$

onde F é constante de Faraday (96485 C/mol).

Usando estas equações podemos encontrar a massa teórica dos filmes de polianilina eletropolimerizados neste trabalho. O nível de dopagem, γ , da PANI é assumido como 0,5 [13], a massa molar da unidade monomérica de anilina é 91,11 g/mol e a massa molar dos ânions

dopantes é 96,06 g/mol para SO_4^{2-} ; 35,45 g/mol para Cl^- ; 62 g/mol para NO_3^- e 113 g/mol para CF_3COO^- . O íon sulfato SO_4^{2-} , por ter valência 2, neutraliza o dobro de unidades monoméricas e, neste caso específico, o γ é 0,25 [77].

A Tabela 4 mostra os valores teóricos de massa equivalente e massa total calculados para os filmes de PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI- HNO_3 e PANI-TFA com cargas de 100 a 500 mC. Na última coluna temos os valores para o filme de PANI desconsiderando a contribuição do ânion dopante. Este cálculo foi feito porque em alguns artigos apenas a polianilina é considerada material ativo do eletrodo, pois o ânion dopante entra e sai do polímero durante o processo de dopagem/desdopagem [10].

Tabela 4. Valores teóricos para a massa equivalente e massa total, calculados para os filmes de PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI- HNO_3 e PANI-TFA, com cargas de 100 a 500 mC. Na última coluna temos os valores calculados para o filme de PANI sem considerar a massa do ânion dopante.

	<i>PANI-H₂SO₄</i>	<i>PANI-HCl</i>	<i>PANI-HNO₃</i>	<i>PANI-TFA</i>	<i>PANI</i>
<i>M_{eq}</i>	51,17 g mol ⁻¹ e ⁻¹	43,53 g mol ⁻¹ e ⁻¹	48,84 g mol ⁻¹ e ⁻¹	59,04 g mol ⁻¹ e ⁻¹	36,44 g mol ⁻¹ e ⁻¹
<i>M_{100 mC}</i>	53 µg	45 µg	51 µg	61 µg	38 µg
<i>M_{200 mC}</i>	106 µg	90 µg	101 µg	122 µg	76 µg
<i>M_{300 mC}</i>	159 µg	135 µg	152 µg	184 µg	113 µg
<i>M_{400 mC}</i>	212 µg	180 µg	202 µg	245 µg	151 µg
<i>M_{500 mC}</i>	265 µg	226 µg	253 µg	306 µg	189 µg

Importante ressaltar que estes valores teóricos consideram 100% de eficiência na polimerização, ou seja, que toda carga nominal resulta em depósito de material. Portanto, eles correspondem aos valores máximos de massa que podem ser encontrados por técnicas experimentais, pois a eficiência não pode ser maior que 100 %.

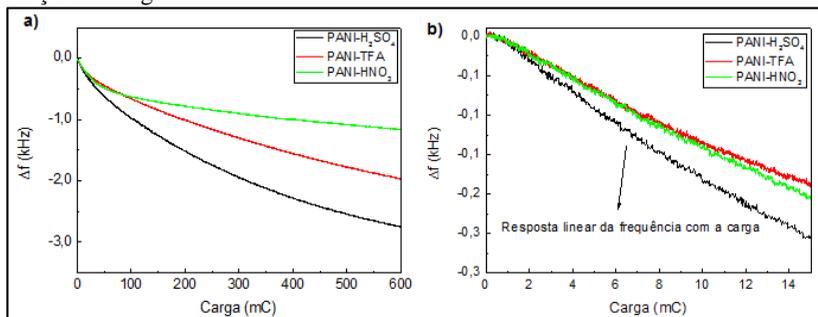
4.3.2 Microbalança de Cristal de Quartzo

A microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ) é uma ferramenta utilizada para monitorar a deposição e o transporte de massa nas reações eletroquímicas. Esta técnica usa um cristal de quartzo revestido em ambos os lados por filmes metálicos (normalmente ouro), sendo que um dos lados é utilizado como eletrodo de trabalho. O dispositivo utiliza as propriedades piezoelétricas do cristal de quartzo para monitorar a massa incorporada na superfície do eletrodo. A mudança na frequência de oscilação do cristal pode ser relacionada com a mudança na massa de acordo com a equação de Sauerbrey [14, 63].

Variações na viscosidade do meio ou na tensão mecânica sobre o cristal também produzem variações na frequência de oscilação do cristal. A aplicação da equação de Sauerbrey é restrita aos depósitos de filmes finos, uniformes e rígidos. Ou seja, para a precisão dos resultados, o filme deve estar rigidamente ligado ao cristal e as variações na frequência devem ser menores que 2% da frequência de ressonância do cristal [63, 64].

A Figura 38 mostra o gráfico da variação de frequência em função da carga eletropolimerizada no eletrodo (cristal de quartzo) para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HNO₃ e PANI-TFA. Os filmes foram eletropolimerizados potenciostaticamente (0,8 V vs SCE) a partir de soluções aquosas com 0,1 M de anilina e 0,5 M do ácido em questão (H₂SO₄, HCl ou HNO₃) ou 0,2 M de anilina e 0,5 M de TFA, onde o eletrodo de trabalho foi o próprio cristal de quartzo recoberto com um disco de ouro. A solução com HCl corroeu o ouro que reveste o cristal de quartzo, destruindo o eletrodo. Por isso o crescimento do filme de PANI-HCl não pode ser monitorado pela microbalança.

Figura 38. Respostas da microbalança de cristal de quartzo ao processo de eletropolimerização potenciostática ($V = 0,8$ V) dos filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-TFA e PANI-HNO₃. Em (a) gráfico da variação de frequência em função da carga de polimerização, e em (b) região com resposta linear da frequência em função da carga.

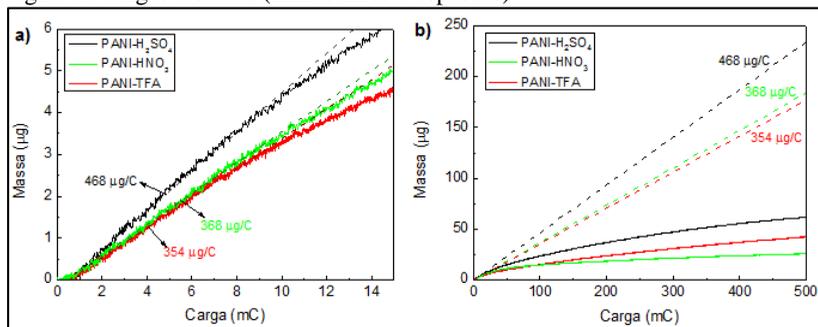


Observa-se uma diminuição na frequência de oscilação do cristal com o aumento da carga de polimerização, indicando um aumento de massa na superfície do cristal de quartzo. Para os três filmes, PANI-H₂SO₄, PANI-TFA e PANI-HNO₃, a variação de frequência tende a uma saturação, provavelmente provocada pela baixa rigidez e fraca aderência do filme polimérico sobre o eletrodo de quartzo recoberto com ouro. Para a utilização da equação de Sauerbrey e a correta interpretação dos

resultados obtidos pela microbalança de quartzo é necessário avaliar se o filme depositado se comporta de maneira rígida e não apresenta mudanças viscoelásticas, o que é comum nos filmes poliméricos. Uma resposta linear da frequência com a carga de polimerização é uma forma de inferir sobre o comportamento rígido do filme [63, 64]. Pela lei de Faraday a carga possui uma dependência linear com a quantidade de material depositado, assim, a resposta linear da frequência com a carga equivale a uma resposta linear da frequência com a massa, permitindo o uso da equação de Sauerbrey. A Figura 38b mostra a região onde a resposta da frequência é linear com a carga de polimerização. Portanto, no caso dos filmes de PANI depositados neste trabalho, a equação de Sauerbrey pode ser aplicada apenas para as cargas de até 15 mC. Acima deste valor, a relação linear entre frequência e carga não é mais verdadeira, e o uso da equação de Sauerbrey leva a erros na interpretação da massa depositada.

A Figura 39 mostra o gráfico da massa em função da carga de polimerização para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HNO₃ e PANI-TFA. As massas foram encontradas aplicando a equação de Sauerbrey às variações de frequência detectadas.

Figura 39. Gráfico da massa em função da carga de polimerização para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-TFA e PANI-HNO₃ depositados potenciostaticamente. Em (a) região de filmes finos, resposta linear da massa com a carga, e em (b) toda região de cargas testadas (filmes finos e espessos).



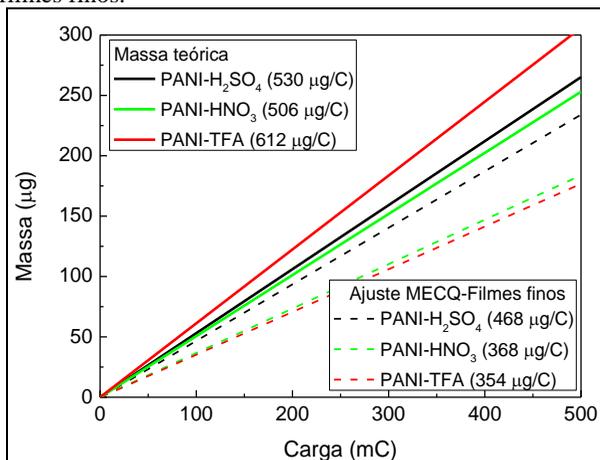
A Figura 39a mostra a região onde há uma relação linear entre frequência e massa e, portanto, o uso da relação de Sauerbrey é válida. Fazendo um ajuste linear nesta região (linha pontilhada) pode-se encontrar a inclinação das curvas, ou seja, a razão massa/carga ($\mu\text{g}/\text{C}$). Esta razão pode ser usada para estimar a massa dos filmes mais espessos [14]. Para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HNO₃ e PANI-TFA as razões

massa/carga encontradas foram 468, 368 e 354 $\mu\text{g}/\text{C}$ respectivamente. Na figura 39b temos a massa em função da carga considerando toda a faixa de cargas testadas (filmes finos e espessos). As curvas contínuas mostram a massa encontrada pela equação de Sauerbrey a partir dos dados de variação de frequência do cristal, mesmo na região em que esta não seria válida. As linhas pontilhadas mostram a extensão das curvas obtidas pelo ajuste linear na região de filmes finos, onde o critério de linearidade foi atendido.

Os valores de massa encontrados para os filmes com carga de 500 mC nas curvas pontilhadas e contínuas da Figura 39b apresentam uma discrepância de mais que 150 μg . A inconsistência nos valores de massa da curva contínua pode ser confirmada quando analisa-se o desempenho eletroquímico dos filmes. Por exemplo, considerando a descarga a corrente constante de 0,07 mA em um intervalo de potencial de 0,6 V, temos que o tempo de descarga para o filme com 500 mC de PANI- HNO_3 foi de 900 s, resultando em uma capacitância de 105 mF (os detalhes sobre as caracterizações eletroquímicas dos filmes de PANI serão apresentados na seção 4.4). Se for considerado a curva contínua da Figura 39b, a massa para o filme de 500 mC de PANI- HNO_3 será de 26 μg , resultando assim em uma capacitância específica de aproximadamente 4000 F/g, valor extremamente superestimado e contraditório com o mecanismo de armazenamento de carga dos polímeros condutores, cujo valor teórico máximo deveria ser de aproximadamente 1300 F/g [10]. Portanto, o uso dos dados da MECQ sem analisar a validade de aplicação da equação de Sauerbrey, como rigidez do filme, resulta em valores subestimados de massa levando a resultados absurdos de capacitância específica.

Analisando criticamente os resultados da microbalança de quartzo, conclui-se que esta técnica é limitada na determinação da massa de filmes espessos de PANI, pois o comportamento rígido do filme não é satisfeito. No entanto, para a região de filmes finos (< 15 mC), os resultados são bastante razoáveis e mostram boa concordância com a massa estimada teoricamente. A Figura 40 mostra o comportamento linear da massa em função da carga de polimerização no caso teórico (linha contínua), ou no caso experimental, onde foi usado a razão massa/carga encontrada no ajuste linear na região de filmes finos (linha pontilhada).

Figura 40. Comportamento linear da massa em função da carga de polimerização onde as linhas contínuas representam as massas encontradas teoricamente e as linhas pontilhadas a extensão da razão massa/carga encontrada no ajuste linear na região de filmes finos.



Comparando a razão massa/carga entre as curvas experimentais (ajuste na região dos filmes finos) e as curvas teóricas encontra-se eficiências de 88, 73 e 53 % para o processo de polimerização dos filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HNO₃ e PANI-TFA, respectivamente. Estas eficiências correspondem aos estágios iniciais/nucleação da polimerização (< 15 mC). O filme de PANI-TFA apresentou a menor eficiência, sendo que no início da polimerização este filme apresenta as maiores correntes de deposição, devido à elevada concentração de anilina. Infelizmente, não pode-se inferir que a eficiência da síntese será a mesma durante todo o processo de polimerização. Na verdade, é esperado que a eficiência decaia ao decorrer da polimerização, pois a corrente aumenta com o tempo. Nem mesmo podemos inferir que o filme de PANI-TFA mantenha a menor eficiência de deposição, pois no decorrer do processo ele passa a exibir as menores correntes de deposição e o filme de PANI-H₂SO₄ as maiores correntes, conforme discutido na seção de polimerização potencioestática. Portanto, a massa inferida para os filmes espessos usando a inclinação encontrada para os filmes finos, provavelmente é superestimada.

Ainda poderíamos estimar a massa por meio das densidades relatadas na literatura para os filmes de polianilina, uma vez que as espessuras são conhecidas (encontradas por perfilometria). No entanto, como nossos filmes não são compactos, o valor estimado desta forma

também estaria errado. Portanto, decidiu-se por usar os valores de massa teórica para determinar a C_{esp} dos filmes de PANI. Importante ressaltar que, neste caso, os valores encontrados para C_{esp} podem estar subestimados, pois está se considerando os valores máximos da massa (100% de eficiência da síntese).

1.14 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

As caracterizações eletroquímicas dos filmes de polianilina fabricados neste trabalho foram feitas através de voltametrias cíclicas, curvas de carga/descarga a corrente constante, espectroscopia de impedância eletroquímica e testes de ciclabilidade. Todas estas técnicas fornecem informações sobre a capacitância dos filmes permitindo confrontar os valores encontrados e avaliar qual dos filmes, PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ ou PANI-TFA, é mais viável para aplicação em pseudocapacitores. Os resultados encontrados serão descritos a seguir.

4.4.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma ferramenta fundamental para analisar a eletroatividade do material e estudar os mecanismos e velocidades dos processos redox. Os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA depositados potenciostaticamente em 0,8 V (vs SCE) sobre ITO, com cargas de 500 mC, foram caracterizados por voltametria cíclica em eletrólito aquoso livre do monômero, contendo 0,5 M do mesmo ácido utilizado na síntese do filme. A Figura 41 mostra os voltamogramas destes filmes, realizados entre -0,20 e 0,85 V (vs SCE), a uma taxa de varredura de 10 mV/s.

Observa-se nestes voltamogramas a presença dos pares de picos redox característicos da PANI, assim como foi observado anteriormente na síntese potenciodinâmica. O par redox A/A' corresponde à transição entre os estados leucoesmeraldina (forma reduzida e isolante da PANI) e esmeraldina (forma semi-oxidada e condutiva da PANI). O par C/C' corresponde à transição entre os estados esmeraldina e pernigranilina (forma completamente oxidada da PANI). O par intermediário, B/B', corresponde a transição entre benzoquinona/hidroquinona que são possíveis produtos de degradação da cadeia [60, 61, 83]. Tabela 5 resume as informações retiradas destes voltamogramas, tais como potencial (E_p) e densidade de corrente de pico (j_p), assim, como as cargas de oxidação (Q^+) e de redução (Q^-), encontradas pela integração da corrente anódica e catódica, respectivamente.

Figura 41. Voltamogramas dos filmes com 500 mC de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA em solução aquosa livre de monômero com 0,5 M do mesmo ácido utilizado na síntese do filme, realizados a 10 mV/s.

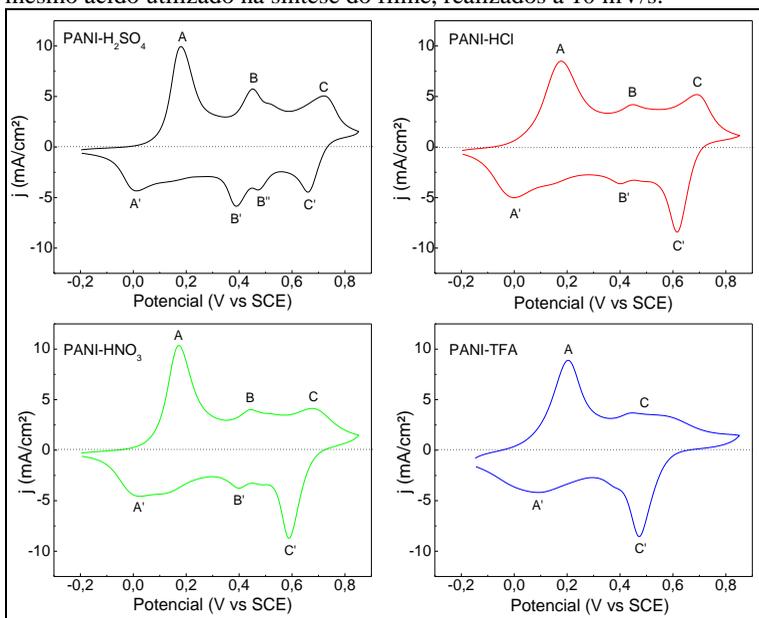


Tabela 5. Valores de potencial e densidade de corrente encontrados para os picos anódicos e catódicos nos voltamogramas dos filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA (Figura 21). Valores da carga de oxidação (Q⁺) e carga de redução (Q⁻) também são apresentados ao final da tabela.

	PANI-H ₂ SO ₄	PANI-HCl	PANI-HNO ₃	PANI-TFA
j_A (mA/cm ²)	9,95	8,50	10,36	8,89
E_A (V)	0,18	0,18	0,17	0,20
j_B (mA/cm ²)	5,74	4,20	4,01	---
E_B (V)	0,45	0,45	0,44	---
j_C (mA/cm ²)	5,06	5,19	4,13	---
E_C (V)	0,70	0,69	0,68	---
$j_{A'}$ (mA/cm ²)	-4,34	-5,01	-4,56	-4,18
$E_{A'}$ (V)	0,01	0,00	0,02	0,09
$j_{B'}$ (mA/cm ²)	-5,86	-3,63	-3,76	---
$E_{B'}$ (V)	0,39	0,40	0,40	---
$j_{C'}$ (mA/cm ²)	-4,47	-8,43	-8,72	-8,55
$E_{C'}$ (V)	0,66	0,62	0,59	0,47
Q^+ (mC)	93,03	95,69	89,89	79,84
Q^- (mC)	-77,45	-87,3	-83,52	-74,04
Razão Q^+/Q^-	1,20	1,10	1,08	1,08

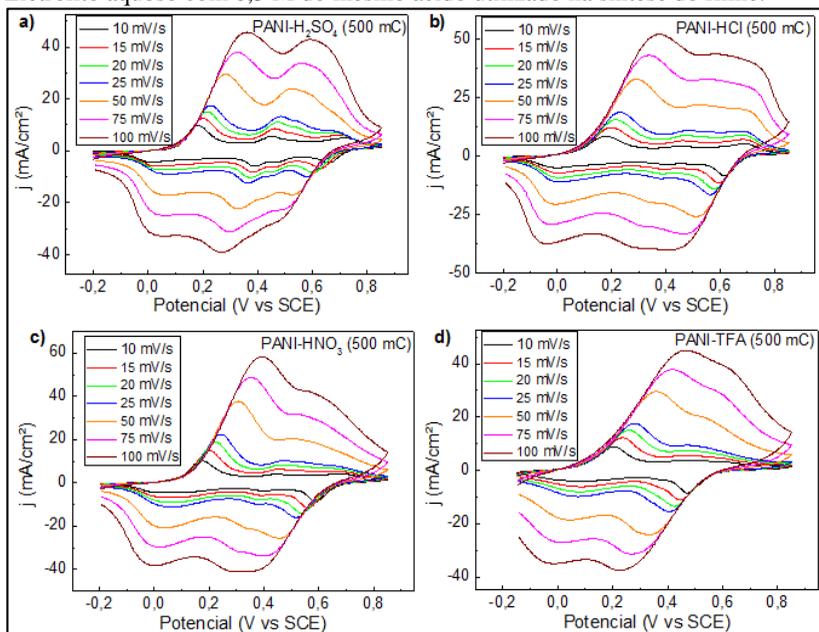
Analisando os voltamogramas e os dados da Tabela 5, é possível citar algumas diferenças no comportamento dos filmes, de acordo com o ácido utilizado. O par intermediário B/B' é mais evidente no voltamograma do filme de PANI-H₂SO₄, onde temos os maiores valores de densidade de corrente de pico (j_B e $j_{B'}$). Observa-se, também, neste voltamograma um pequeno ombro próximo ao pico de redução B', que nomeamos B'', o qual, provavelmente, está relacionado à degradação do polímero. Ainda, no filme PANI-H₂SO₄, observa-se que a densidade de corrente do pico de redução C' ($j_{C'}$) é praticamente a metade das densidades de corrente observadas para este pico nos outros filmes. A razão entre a carga de oxidação e a carga de redução, Q^+/Q^- , deveria ser 1 (um) mostrando perfeita reversibilidade dos processos redox. No entanto, para todos os filmes analisados, a carga de oxidação foi um pouco maior que a carga de redução (razão maior que 1). Na oxidação, os ânions dopantes são inseridos na matriz polimérica para neutralizar o excesso de carga e na redução estes ânions devem ser expulsos do polímero. A

diferença nos valores, indica uma dificuldade dos filmes em voltar ao estado isolante ou, ainda, que parte da cadeia sofreu degradação durante o processo (formação de benzoquinonas), diminuindo os sítios ativos. O filme de PANI-H₂SO₄ apresentou a maior razão entre as cargas de oxidação e redução, indicando menor reversibilidade dos seus processos redox, provavelmente devido à degradação do filme evidenciada pela forte presença dos picos B/B'. No voltamograma do filme de PANI-TFA o par redox B/B' é pouco evidente, podendo estar convoluido com o par C/C', o que pode ser um bom sinal para a reversibilidade e estabilidade deste filme. As posições dos picos no filme de PANI-TFA estão um pouco deslocadas em relação às posições dos picos nos outros filmes. Os filmes mais reversíveis foram os filmes de PANI-HNO₃ e PANI-TFA, que apresentaram razão Q⁺/Q⁻ de 1,08.

É importante ressaltar, também, que os níveis de corrente dos voltamogramas são da mesma ordem de grandeza para os diferentes ácidos utilizados. Por exemplo, considerando o pico de oxidação A, todos os filmes apresentaram uma densidade de corrente de pico de aproximadamente 10 mA/cm². Isto significa que a quantidade de material participando das reações redox é praticamente a mesma para todos os ácidos.

Para analisar a cinética das reações eletroquímicas, foram realizadas voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de varredura, entre 10 e 100 mV/s. A Figura 42 mostra estes voltamogramas para os filmes com 500 mC de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA. O aumento na taxa de varredura resulta em um aumento no nível de corrente do voltamograma, seu formato acaba se modificando, principalmente para taxas acima de 25 mV/s, e perdem-se alguns detalhes das reações redox. A dependência da corrente de pico (j_p) com a taxa de varredura (v) fornece um indicativo de quais processos estão limitando as reações redox, como por exemplo: processos de transferência de carga ou transferência de massa (difusão). Uma dependência linear (j_p proporcional a v) infere um comportamento capacitivo, onde as reações são controladas pela taxa de transferência de carga na superfície. Uma dependência com a raiz quadrada (j_p proporcional a $v^{1/2}$) infere reações controladas por difusão [70, 84, 85]. Assim, o grau de mobilidade do contra-íon irá determinar se as reações são limitadas ou não pela difusão.

Figura 42. Voltamogramas com diferentes taxas de varredura dos filmes com 500 mC de (a) PANI-H₂SO₄, (b) PANI-HCl, (c) PANI-HNO₃ e (d) PANI-TFA. Eletrólito aquoso com 0,5 M do mesmo ácido utilizado na síntese do filme.

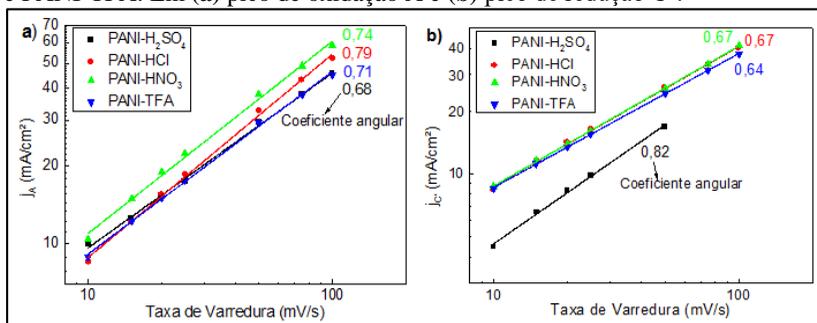


A Figura 43 mostra os gráficos em escala log-log das densidades de corrente de pico em função da taxa de varredura. Foi escolhido avaliar o comportamento do primeiro pico de oxidação, pico A (transição entre leucoesmeraldina e esmeraldina), e na varredura inversa, o primeiro pico de redução, pico C' (transição entre pernigranilina e esmeraldina).

O coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais fornece a potência na qual j_p depende com v . Para o pico de oxidação A (Figura 43a) os valores dos coeficientes angulares encontrados foram 0,68; 0,71; 0,74 e 0,79 para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-TFA, PANI-HNO₃ e PANI-HCl, respectivamente. Estes valores são menores que 1, indicando que as reações são parcialmente limitadas pela taxa de difusão dos íons. Pode-se inferir que quanto menor o coeficiente angular, mais próximo de 0,5, menor será a mobilidade dos íons no polímero. O filme de PANI- H₂SO₄ apresentou o menor coeficiente angular indicando menor mobilidade do ânion SO₄²⁻ em relação aos outros ânions, o que já era esperado por ser um íon duplamente ionizado. A ordem de mobilidade dos ânions, em ordem decrescente, encontrada pelo ajuste dos pontos

experimentais foi: $\text{SO}_4^{2-} < \text{CF}_3\text{COO}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$. Este resultado é coerente com o fato de que íons maiores apresentam menores mobilidades.

Figura 43. Dependência da densidade de corrente de pico em função da taxa de varredura para os filmes com 500 mC de PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI- HNO_3 e PANI-TFA. Em (a) pico de oxidação A e (b) pico de redução C'.

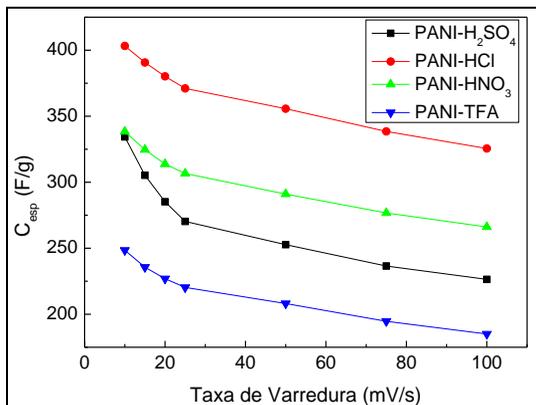


Para o pico de redução C' (Figura 43b), os valores de coeficiente angular encontrados foram 0,64; 0,67; 0,67 e 0,82 para os filmes de PANI-TFA, PANI- HNO_3 , PANI-HCl e PANI- H_2SO_4 , respectivamente. Ao contrário do que observamos no pico de oxidação, na redução o filme de PANI- H_2SO_4 apresentou o maior valor de coeficiente angular. Uma possível explicação para isto é que o ânion SO_4^{2-} , por ser duplamente ionizado, é fortemente ligado à matriz polimérica, portanto, na redução do polímero, o ânion não consegue sair da matriz, sendo necessário a entrada de cátions H^+ do eletrólito para neutralizar a carga do ânion [72]. O cátion H^+ é pequeno e possui alta mobilidade, por isso a mobilidade deste íon não é um limitante no processo, resultando em um coeficiente angular mais próximo de 1. Por outro lado, como pelos ânions SO_4^{2-} ficarem presos na estrutura da polianilina, temos um pico de redução C' menos intenso do que nos outros filmes. Os filmes de PANI-TFA, PANI- HNO_3 e PANI-HCl apresentaram, na redução, coeficientes angulares menores do que os observados na oxidação, indicando que a mobilidade do ânion é mais lenta na redução.

Analisando, ainda, os voltamogramas com diferentes taxas de varredura (Figura 42), pode-se encontrar as cargas de oxidação, Q^+ , e dividindo estas cargas pelo intervalo de potencial (1,10 V), encontram-se as capacitâncias dos filmes. Os valores de capacitância serão expressos

em termos da massa teórica calculada na seção anterior. A Figura 44 mostra a capacitância específica em função da taxa de varredura.

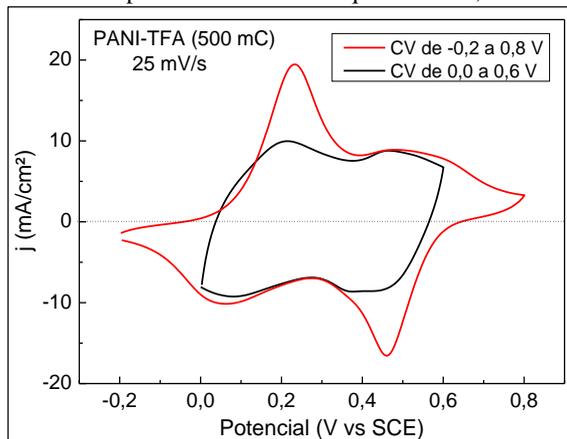
Figura 44. Gráfico da capacitância específica em função da taxa de varredura para os filmes com 500 mC de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA.



Observa-se que a capacitância decai com o aumento da taxa de varredura. Ou seja, a condição experimental influencia fortemente no valor encontrado para a capacitância, pois quanto maior a taxa de varredura menos tempo as reações têm para ocorrer, resultando em uma transferência de carga incompleta. A queda da capacitância com a taxa de varredura também foi relatada nas referências [7, 59]. Os valores máximos de capacitância específica calculados pelos voltamogramas cíclicos foram 403, 338, 334 e 248 F/g para os filmes de PANI-HCl, PANI-HNO₃, PANI-H₂SO₄ e PANI-TFA, respectivamente, para a taxa de varredura de 10 mV/s. Uma discussão mais detalhada sobre os valores de capacitância específica será feita na seção de carga/descarga.

Voltametrias cíclicas foram realizadas no intervalo de potencial de -0,20 V a 0,85 V para que pudesse englobar todas as reações redox da polianilina e estudar seus mecanismos de transferência de carga. É necessário, agora, inferir qual o melhor intervalo de potencial para aplicação dos filmes em pseudocapacitores. Normalmente, para supercapacitores, é desejado que o formato do voltamograma seja retangular. Para exemplificação, a Figura 45 mostra os voltamogramas realizados à taxa de varredura de 25 mV/s, no intervalo de potencial de -0,2 V a 0,8 V e de 0,0 V a 0,6 V, para o filme de PANI-TFA, com 500 mC, em eletrólito aquoso com 0,5 M de TFA.

Figura 45. Voltamogramas cíclicos do filme de PANI-TFA com 500 mC em diferentes intervalos de potencial. Eletrólito aquoso com 0,5 M de TFA.



No voltamograma entre -0,2 e 0,8 V, os picos redox contribuem com uma carga faradaica, resultando em uma pseudocapacitância. No entanto, as transições entre os estados isolante/condutoivo (leucoesmeraldina/esmeraldina e pernigranilina/esmeraldina) são reações lentas, devido à alta resistência dos estados isolantes (correntes próximas de zero no início e final do voltamograma), diminuindo, assim, a reversibilidade do sistema. Observa-se que, após o primeiro pico de oxidação a corrente permanece em um valor alto, de aproximadamente 10 mA/cm², pois o filme está no seu estado condutivo, resultando em altas correntes capacitivas. Para a varredura entre 0,0 e 0,6 V, o voltamograma é razoavelmente retangular, típico de sistemas capacitivos. O comportamento capacitivo infere uma melhor reversibilidade dos processos, pois a polianilina permanece sempre em seu estado condutivo, permitindo que os processos de transferência de carga ocorram rapidamente. A Tabela 6 mostra os valores de carga de oxidação e carga de redução extraídos dos voltamogramas da Figura 45. Observando a razão entre as cargas de oxidação e de redução, nota-se que com o menor intervalo de potencial, o sistema apresenta melhor reversibilidade. Os valores de capacitância específica encontrados foram razoavelmente próximos. Na varredura com menor intervalo de potencial, perde-se a contribuição das cargas faradaicas dos picos redox, que é compensada pela divisão por uma menor diferença de potencial.

Tabela 6. Valores de carga e capacitância para o filme de PANI-TFA, com 500 mC, obtidos a partir dos voltamogramas à taxa de 25 mV/s, em eletrólito aquoso com 0,5 M de TFA.

<i>Intervalo de Potencial (V)</i>	$Q^+ (mC)$	$Q^- (mC)$	Q^+/Q^-	$C^* (mF)$	$C_e^{**} (F/g)$
-0,2 ↔ 0,8	72,58	70,13	1,035	71,35	233
0,0 ↔ 0,6	47,36	46,99	1,008	78,62	257

*capacitância foi calculada considerando a carga média $Q = (Q^+ + Q^-)/2$.

** considerando a massa teórica (306 μg) para o filme de PANI-TFA com 500 mC.

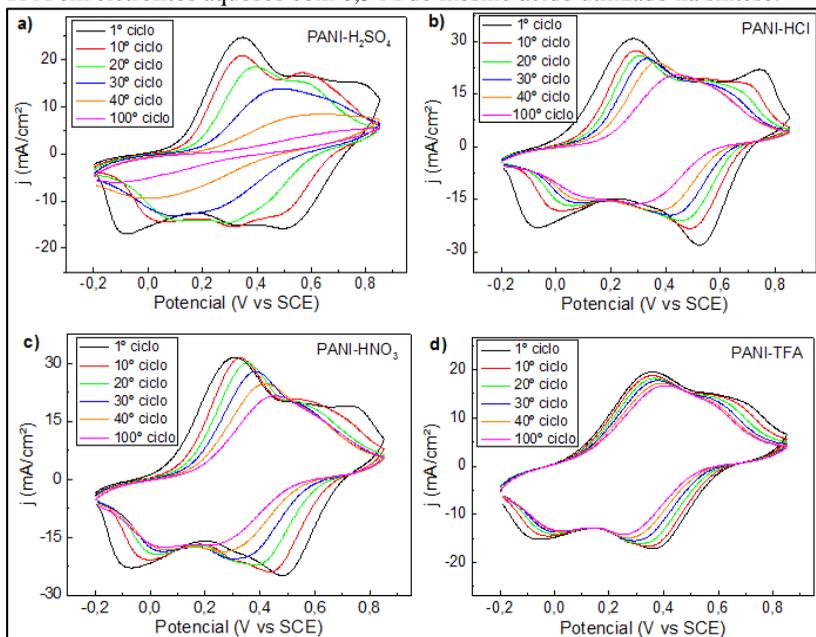
Com base nestes resultados, os testes de carga e descarga serão realizados na janela de potencial de 0,0 a 0,6 V, evitando assim os estados isolantes da polianilina e a degradação do polímero em altos potenciais.

4.4.2 Teste de ciclabilidade por voltametria cíclica

Alguns trabalhos da literatura mostram que a PANI pode sofrer um processo de hidrólise em meio aquoso, principalmente para potenciais acima de 0,7 V, causando a quebra da cadeia polimérica e formando produtos como a p-benzoquinona [60, 61, 83]. O par redox intermediário, B/B', observado nos voltamogramas dos filmes de PANI, está relacionado com a resposta eletroquímica destes produtos de degradação do polímero (transição entre p-benzoquinona e hidroquinona) [60, 61, 83]. Para inferir o grau de degradação da PANI foi testada a estabilidade dos diferentes filmes através de testes de ciclabilidade, com 100 voltamogramas cíclicos no intervalo de -0,20 a 0,85 V à taxa de varredura de 50 mV/s. A Figura 46 mostra os resultados destes testes para os filmes com 500 mC de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA.

Os voltamogramas têm seu formato modificado com a ciclagem, com uma diminuição gradativa da corrente. Há um deslocamento do primeiro pico de oxidação para potenciais mais positivos e uma deformação dos picos com uma tendência de convolução em apenas um pico de oxidação e redução. O potencial de oxidação deste único pico fica em torno de 0,4 V, a mesma posição do pico B' relatado anteriormente, que se refere às respostas redox dos produtos de degradação da PANI. Ou seja, a ciclagem neste intervalo de potencial, nitidamente leva à uma degradação do polímero. O voltamograma de PANI-H₂SO₄ foi o que apresentou a maior deformação e o voltamograma de PANI-TFA foi o que menos deformou.

Figura 46. Teste de ciclabilidade por voltametria cíclica (100 ciclos a 50 mV/s) para os filmes com 500 mC de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA em eletrólitos aquosos com 0,5 M do mesmo ácido utilizado na síntese.

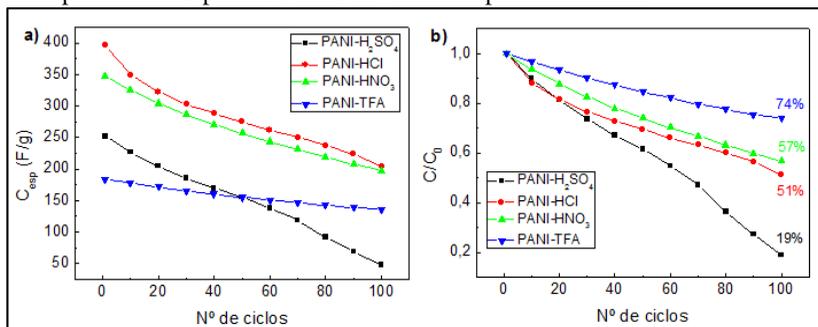


A capacitância específica pode ser estimada para cada voltamograma, dividindo a carga de oxidação pelo intervalo de potencial ($Q^+/\Delta E$) e normalizando pela massa teórica. A Figura 47a mostra o comportamento da capacitância em função do ciclo de varredura. A Figura 47b mostra a retenção de capacitância (C/C_0) ao longo da ciclagem, onde C_0 é a capacitância do primeiro ciclo de varredura para cada filme.

Para todos os filmes houve uma queda nos valores de capacitância com o aumento do número de ciclos, indicando uma possível degradação. O filme de PANI-TFA se mostrou mais estável mantendo, após os 100 ciclos, 74% da sua capacitância inicial. Os filmes de PANI-HNO₃ e PANI-HCl mantiveram 57% e 51%, respectivamente, de sua capacitância inicial após os 100 ciclos de varredura, enquanto o filme de PANI-H₂SO₄ manteve apenas 19%. Na seção de síntese eletroquímica, a deposição de PANI-TFA foi o processo mais lento, PANI-HCl e PANI-HNO₃ exibiram uma taxa de deposição intermediária, e PANI-H₂SO₄ resultou na maior taxa de deposição. Com base nisto, pode-se inferir que a estabilidade dos

filmes esteja relacionada com a velocidade da síntese eletroquímica, onde sínteses rápidas resultam em filmes menos estáveis. Uma elevada taxa de polimerização pode provocar um crescimento desordenado da cadeia polimérica gerando ramificações e ligações cruzadas que facilitam a futura degradação do polímero.

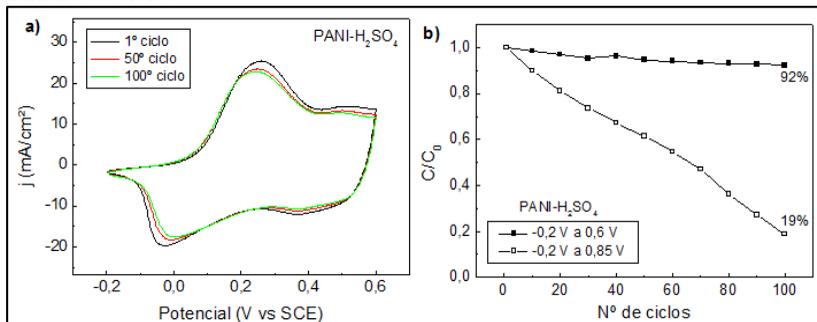
Figura 47. Testes de ciclabilidade por voltametria cíclica dos filmes com 500 mC de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA. Em (a) capacitância em função do número de ciclos e (b) C/C₀ em função do número de ciclos, onde C₀ é a capacitância do primeiro ciclo de varredura para cada filme.



A degradação do polímero pode estar relacionada à aplicação de elevados potenciais em meio aquoso (potenciais acima de 0,7 V), onde a PANI sofre um processo de hidrólise [60, 61, 83]. Para confirmar esta hipótese testes de ciclabilidade (100 ciclos) foram realizados em um intervalo menor, de -0,20 a 0,60 V, a 50 mV/s, com o filme de PANI-H₂SO₄ de 500 mC. A Figura 48a mostra os voltamogramas do 1º, 50º e 100º ciclo de varredura. O formato destes voltamogramas se manteve praticamente constante durante a ciclagem, sem nenhuma deformação ou deslocamento evidente dos picos. Observa-se, apenas, uma pequena diminuição na densidade de corrente com o aumento dos ciclos. O comportamento da capacitância do filme foi bastante estável, mantendo 92% de sua capacitância inicial após os 100 ciclos. Na Figura 48b exibe-se o gráfico de retenção da capacitância (C/C₀) para os dois testes de ciclabilidade realizados, com menor e maior intervalo de potencial, onde fica evidente que a degradação do filme está relacionada com a aplicação de elevados potenciais. A capacitância específica do primeiro ciclo, C₀, foi de 252 F/g para o intervalo de -0,2 a 0,85 V e 234 F/g no intervalo de -0,2 V a 0,6 V. Na varredura com menor intervalo de potencial, perde-se a contribuição de carga do pico redox, referente à transição entre o estado esmeraldina e pernigranilina, porém como dividimos por um ΔE menor a

perda na capacitância final se torna pequena, e o grande ganho na estabilidade compensa esta perda.

Figura 48. (a) Teste de ciclabilidade (100 ciclos, 50 mV/s) por voltametria cíclica do filme de PANI-H₂SO₄ no intervalo de -0,2 V a 0,6 V. (b) C/C₀ em função do número de ciclos.



Testes de ciclabilidade com o menor intervalo de potencial (-0,2V a 0,6V) foram realizados também para os filmes de PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA, e em todos os casos observou-se uma melhora na estabilidade do filme com retenções de capacitância de aproximadamente 90 % após os 100 ciclos.

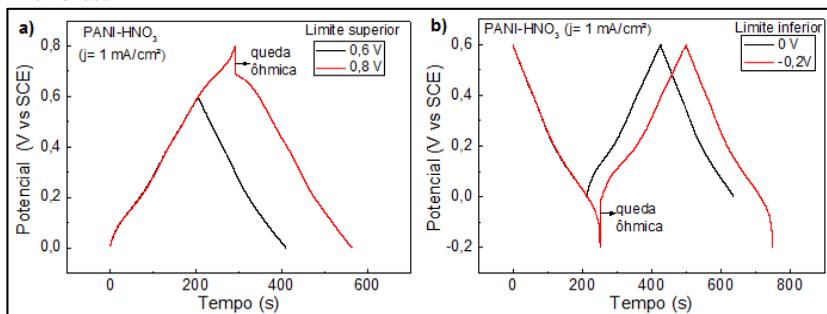
4.4.3 Curvas de Carga/Descarga a corrente constante

O desempenho eletroquímico dos filmes de PANI foi analisado, também, por testes de carga e descarga a corrente constante (curvas galvanostáticas ou cronopotenciometria). Esta técnica é a mais adequada em estudos sobre dispositivos de armazenamento de energia tais como baterias e supercapacitores. Neste método, a corrente é mantida constante e obtém-se a resposta do potencial com o tempo de descarga. O valor em módulo da corrente é o mesmo na carga e descarga, no entanto, os sinais são opostos, invertendo o sentido da corrente em cada etapa. A variação do potencial indica que mudanças estão ocorrendo na interface eletrodo/eletrólito devido às reações redox dos materiais ativos e às alterações da dupla camada elétrica.

Na prática, a variação do potencial deve ser controlada, de tal maneira que a descarga termine quando o potencial atingir o valor limite de funcionamento do eletrodo, pois um potencial maior começaria a danificá-lo e forneceria curvas galvanostáticas não reproduzíveis. Para tanto, o potenciostato deve ser programado com determinados valores limites (*cut-off*), acima ou abaixo dos quais o fluxo de corrente é cessado.

Na seção de voltametria cíclica foi verificado que a varredura entre 0,0 e 0,6 V resulta em um voltamograma com formato retangular, típico de sistemas capacitivos. Além disso, o limite superior em 0,6 V evita a degradação do polímero observada nos testes de ciclabilidade com potenciais até 0,85 V. A Figura 49 mostra alguns testes realizados para conferir se este limite (0 V \leftrightarrow 0,6 V) é realmente o mais adequado para as curvas de carga/descarga. Estes testes foram realizados a densidade de corrente constante de 1 mA/cm², com o filme de PANI-HNO₃, com carga de 500 mC, em eletrólito aquoso com 0,5 M de HNO₃.

Figura 49. Curvas de carga/descarga a densidade de corrente constante de 1 mA/cm² para o filme de PANI-HNO₃, com carga de 500 mC, em eletrólito aquoso com 0,5 M de HNO₃. Em (a) diferentes limites superiores e (b) diferentes limites inferiores.

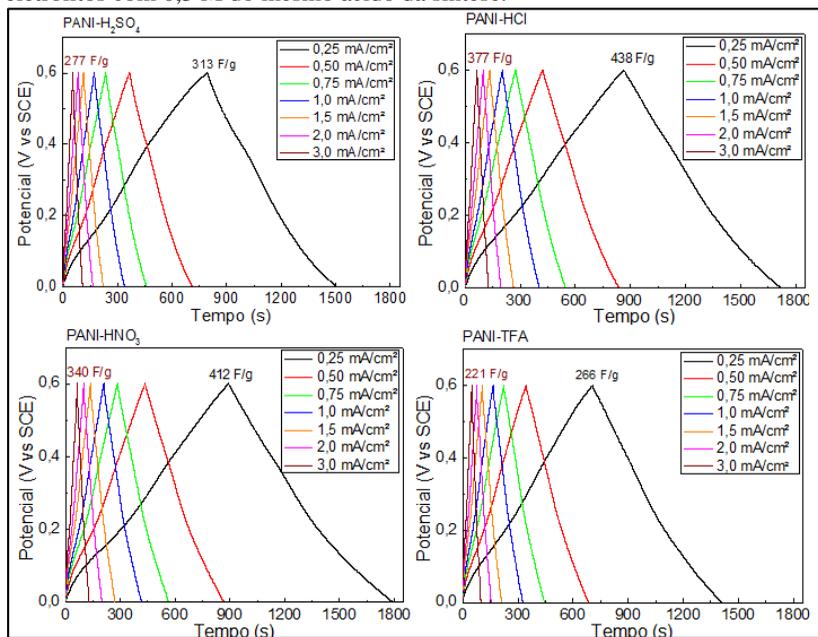


Para um capacitor ideal, as curvas de carga/descarga a corrente constante devem apresentar uma relação linear entre o potencial e o tempo (inclinação constante) e ser simétricas (espelhadas). Já nos pseudocapacitores, além de processos capacitivos, há também processos faradaicos, resultando em curvas de carga e descarga que desviam ligeiramente do comportamento linear [4, 34]. A Figura 49a mostra as curvas de carga/descarga para os limites superiores de 0,6 V e 0,8 V, mantendo o limite inferior fixo em 0 V. Para o limite superior de 0,6 V, o comportamento fica bastante próximo do desejado para sistemas capacitivos, com curvas aproximadamente lineares e simétricas. Já para o limite de 0,8 V, observa-se uma queda ôhmica quando se inverte o sinal da corrente (início da descarga e reações de redução), deixando as curvas assimétricas. Esta queda ôhmica é causada pela resistência do filme de PANI, pois em 0,8 V o filme se encontra no estado pernigranilina, que é isolante. A Figura 49b mostra as curvas de carga/descarga para os limites inferiores de 0 V e -0,2 V, mantendo o limite superior fixo em 0,6 V. Para

o limite inferior de $-0,2$ V, observa-se uma queda ôhmica no começo da carga (reações de oxidação), deixando as curvas assimétricas. Novamente, tem-se uma queda ôhmica causada pela resistência do filme de PANI, pois em $-0,2$ V o filme se encontra no estado leucoesmeraldina, que é isolante. Portanto, os limites de $0,0$ V e $0,6$ V realmente são os mais adequados para os testes de carga/descarga, evitando, assim, os estados isolantes da polianilina, em que a transferência de carga é mais lenta.

Os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA depositados em $0,8$ V (vs SCE) sobre ITO, com cargas de 500 mC, foram caracterizados por curvas de carga/descarga a corrente constante em eletrólito livre do monômero, contendo $0,5$ M do mesmo ácido utilizado na síntese do filme. A Figura 50 mostra as curvas de carga/descarga destes filmes realizados com densidades de correntes entre $0,25$ e $3,0$ mA/cm².

Figura 50. Curvas de carga/descarga com diferentes correntes para os filmes com 500 mC de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA, realizadas em eletrólitos com $0,5$ M do mesmo ácido da síntese.



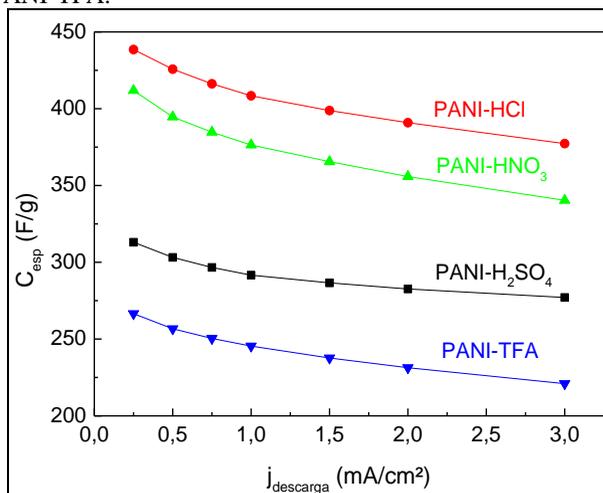
Todos os filmes apresentaram curvas galvanostáticas com comportamento razoavelmente linear e simétrico. O valor da corrente

afeta o desempenho dos filmes, sendo que correntes mais elevadas resultam em menores tempos de descarga, como seria o esperado. Observa-se, também, diferenças nos tempos de descarga para cada ácido utilizado. Das curvas galvanostáticas, pode-se extrair o tempo de carga, tempo de descarga, eficiência coulômbica ($\eta = (t_{\text{descarga}}/t_{\text{carga}}) \cdot 100\%$) e capacitância dos filmes ($C = (i \cdot \Delta t) / \Delta V$). A Tabela 7 resume todas estas informações para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA, e a Figura 51 mostra a capacitância específica em função da corrente de descarga.

Tabela 7. Tempos de carga e descarga e capacitância para os filmes com 500 mC de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA.

Filme	M _{teórica} (μg)	j _{descarga} (mA/cm ²)	t _{carga} (s)	t _{descarga} (s)	η (%)	C (mF)	C _{esp} (F/g)
PANI-H ₂ SO ₄	265	0,25	793,5	711,05	89,6	82,96	313
		0,5	366,5	344,3	93,9	80,34	303
		0,75	235,85	224,6	95,2	78,61	297
		1,0	172,65	165,6	95,9	77,28	292
		1,5	112,9	108,5	96,1	75,95	287
		2,0	83,4	80,25	96,2	74,90	283
		3,0	54,6	52,45	96,1	73,43	277
PANI-HCl	226	0,25	864,75	849,5	98,2	99,12	438
		0,5	422,4	412,35	97,6	96,22	426
		0,75	275,15	268,75	97,6	94,06	416
		1,0	203,1	197,8	97,4	92,31	408
		1,5	133,3	128,75	96,6	90,12	399
		2,0	98,4	94,65	96,2	88,34	391
		3,0	64,2	60,9	94,8	85,26	377
PANI-HNO ₃	253	0,25	893,65	893,15	99,9	104,21	412
		0,5	436,8	427,9	97,9	99,84	395
		0,75	284,65	278,1	97,7	97,34	385
		1,0	209,25	204,05	97,5	95,22	376
		1,5	136,55	132,1	96,7	92,47	365
		2,0	100,3	96,45	96,2	90,02	356
		3,0	64,85	61,5	94,8	86,1	340
PANI-TFA	306	0,25	709	699,1	98,6	81,56	266
		0,5	346,95	336,65	97,0	78,55	257
		0,75	225,55	218,95	97,1	76,63	250
		1,0	165,45	160,95	97,3	75,11	245
		1,5	107,05	103,9	97,0	72,73	238
		2,0	78,1	75,85	97,1	70,79	231
		3,0	50,05	48,3	96,5	67,62	221

Figura 51. Gráfico da capacitância específica em função da densidade de corrente de descarga, para os filmes com 500 mC de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA.



Observa-se na Figura 51 que a capacitância decai com o aumento da densidade de corrente. Ou seja, a condição experimental influencia na quantidade de carga liberada pelo sistema, de maneira similar ao observado nas voltametrias cíclicas. Isto ocorre porque os processos redox da PANI envolvem entrada ou saída de íons, e quando elevadas correntes ou elevadas taxas de varreduras são impostas ao sistema, a transferência de carga passa a ser limitada pela difusão dos íons, diminuindo assim a eficiência da descarga. O filme de PANI-HCl apresentou os maiores valores de capacitância específica, seguido do filme de PANI-HNO₃, PANI-H₂SO₄ e, por último, PANI-TFA, mesma ordem que a identificada através das voltametrias cíclicas. Estes valores são influenciados pela mobilidade dos ânions dopantes, isto é, mobilidades maiores resultam em maior facilidade na transferência de carga e, conseqüentemente, maior capacitância. As capacitâncias dos filmes de PANI-H₂SO₄ e PANI-TFA são relativamente próximas e, quando dividimos pela massa teórica (capacitância específica), as diferenças entre os valores ficam mais evidentes, devido à maior massa do filme de PANI-TFA (306 µg) em relação ao filme de PANI-H₂SO₄ (265 µg). Estes filmes apresentaram os menores valores de C_{esp} e, coincidentemente, apresentaram também, os menores valores de área superficial e volume de poros nas análises de BET e BJH, indicando uma influência da porosidade no desempenho eletroquímico. As eficiências

coulômbicas (η) das curvas ficaram acima de 90%, mostrando uma razoável reversibilidade dos processos de carga e descarga. Para todos os testes o tempo de descarga foi um pouco menor do que o tempo de carga, indicando que a redução (descarga) é menos eficiente que a oxidação (carga).

Os valores máximos de capacitância específica calculados pelas curvas galvanostáticas foram 438, 412, 313 e 266 F/g para os filmes com 500 mC de PANI-HCl, PANI-HNO₃, PANI-H₂SO₄ e PANI-TFA, respectivamente, para a descarga a 0,25 mA/cm². Estes valores foram obtidos dividindo a capacitância pela massa calculada teoricamente, considerando a contribuição de massa do polímero e do íon dopante. A Tabela 8 mostra como os valores de capacitância específica dos filmes variam de acordo com o método utilizado na determinação da massa.

Tabela 8. Capacitância específica dos filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-HNO₃ e PANI-TFA com carga de 500 mC, considerando as massas estimadas por 4 métodos diferentes.

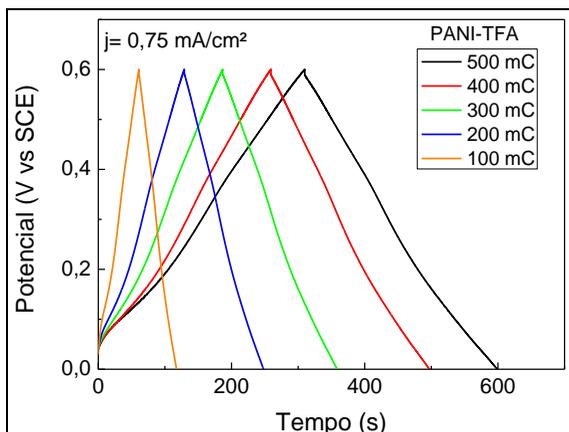
<i>Filme</i>		<i>Massa Teórica</i>	<i>Massa teórica</i>	<i>MECQ</i>	<i>MECQ</i>
		<i>PANI+dopante</i>	<i>PANI</i>	<i>Linearidade</i>	
<i>PANI-H₂SO₄</i>	Massa	265 µg	189 µg	234 µg	62 µg
	<i>C_{esp}</i>	313 F/g	444 F/g	350 F/g	1354 F/g
<i>PANI-HCl</i>	Massa	226 µg	189 µg	---	---
	<i>C_{esp}</i>	438 F/g	524 F/g	---	---
<i>PANI-HNO₃</i>	Massa	253 µg	189 µg	184 µg	26 µg
	<i>C_{esp}</i>	412 F/g	551 F/g	566 F/g	4008 F/g
<i>PANI-TFA</i>	Massa	306 µg	189 µg	177 µg	42 µg
	<i>C_{esp}</i>	266 F/g	432 F/g	461 F/g	1942 F/g

A primeira coluna exhibe os valores teóricos de massa, considerando as contribuições em massa do polímero e do íon dopante. Na segunda coluna temos os valores teóricos de massa, desconsiderando a contribuição do ânion dopante. Neste caso, os valores de *C_{esp}* ficaram maiores que os exibidos na primeira coluna, principalmente para o filme de PANI-TFA, cuja massa do ânion CF₃COO⁻ é bem elevada. Em alguns artigos apenas a PANI é considerada como material ativo do eletrodo, pois o ânion dopante entra e sai do polímero durante o processo de dopagem/desdopagem [10]. A terceira coluna mostra os valores de massa estimados a partir da razão massa/carga encontrada para a região de resposta linear dos dados da MECQ, onde o uso da relação de Sauerbrey

é válida. Os valores de C_{esp} foram maiores que os exibidos na primeira coluna, principalmente para os filmes de PANI-HNO₃ e PANI-TFA, cujas massas estimadas experimentalmente foram da ordem da massa estimada teoricamente para a PANI pura. Na última coluna temos os valores de massa obtidos pela MECQ, aplicando diretamente a equação de Sauerbrey nas variações de frequência do cristal, sem avaliar os critérios de sua validade (rigidez do filme e linearidade na resposta). Neste caso, os valores de C_{esp} ficaram entre 1300 e 4000 F/g, valores superestimados e irreais, pois o máximo valor estimado teoricamente para a capacitância da PANI é de aproximadamente 1300 F/g [10]. Em seu artigo, Li et. al.[7] faz uma revisão sobre supercapacitores, onde relata que os valores reportados na literatura de C_{esp} para os filmes de PANI puros estão entre 160 e 815 F/g. Valores acima de 1000 F/g para os filmes de PANI puro são normalmente questionados [10], pois podem ter sido superestimados, devido a erros de interpretação experimentais, como, por exemplo, o uso da MECQ sem avaliar a coerência dos seus resultados. A Tabela 5 mostrou como as C_{esp} podem variar de acordo com a definição de massa do material eletroativo. Este fato dificulta uma comparação direta entre os valores de capacitância fornecidos pela literatura, sendo que na maioria dos artigos não é especificado claramente qual método é usado na estimativa da massa. De forma geral, os valores de C_{esp} encontrados para os filmes fabricados neste trabalho são coerentes com os relatados na literatura. Para descrever os resultados gerais de C_{esp} desta tese foi escolhido usar a definição de massa teórica (PANI+dopante), de forma que os valores encontrados são os valores mínimos (podem estar subestimados), pois está se considerando os valores máximos da massa (cálculo teórico considerando 100% de eficiência da síntese).

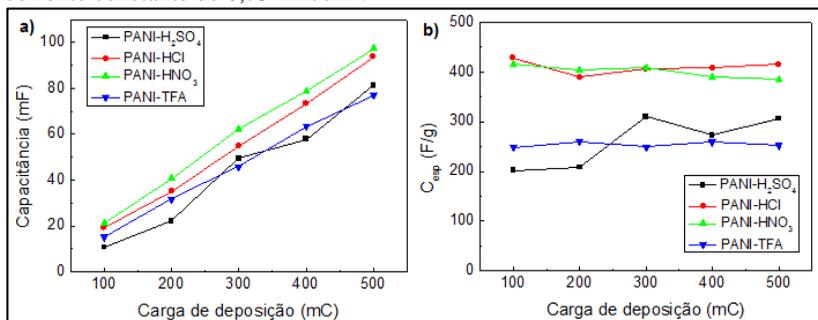
Foram realizados, também, testes de carga/descarga dos filmes de PANI com diferentes cargas de deposição, de 100 a 500 mC. Para exemplificação, a Figura 52 mostra as curvas de carga/descarga dos filmes de PANI-TFA realizadas com uma densidade de corrente de 0,75mA/cm². Observa-se curvas razoavelmente simétricas e lineares, e um aumento no tempo de descarga com o aumento da carga de deposição. O comportamento para os filmes com os outros ácidos foi bastante similar.

Figura 52. Curvas de carga/descarga ($j = 0,75 \text{ mA/cm}^2$) para os filmes de PANI-TFA com diferentes cargas de deposição, realizadas em eletrólito aquoso com $0,5 \text{ M}$ de TFA.



Com base nos tempos de descarga obtidos, foram estimadas as capacitâncias dos diferentes filmes. A Figura 53 mostra os gráficos da capacitância (mF) e da capacitância específica (F/g) em função da carga de deposição para os filmes de PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI- HNO_3 e PANI-TFA.

Figura 53. Gráficos (a) da capacitância e (b) da capacitância específica (F/g) em função da carga de deposição para os filmes de PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI- HNO_3 e PANI-TFA. Valores obtidos pelas curvas de descarga a densidade de corrente constante de $0,75 \text{ mA/cm}^2$.



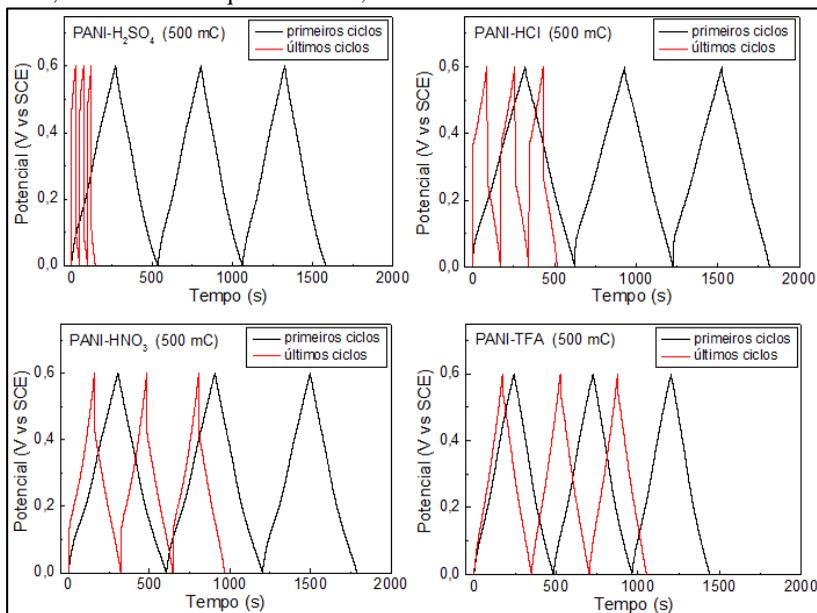
Observa-se na Figura 53 um comportamento razoavelmente linear da capacitância com a carga de deposição, conforme o esperado, pois com o aumento da carga (espessura) tem-se mais material eletroativo

disponível para participar das reações redox. Quando os valores de capacitância são normalizados pela massa dos filmes (considerou-se a massa teórica PANI+dopante), obtém-se a capacitância específica. Como esperado, os valores de C_{esp} ficaram aproximadamente constantes, mesmo com o aumento da carga de deposição. O filme de PANI- H_2SO_4 desviou um pouco deste comportamento, sendo que o motivo não ficou claro.

4.4.4 Testes de ciclabilidade por carga/descarga

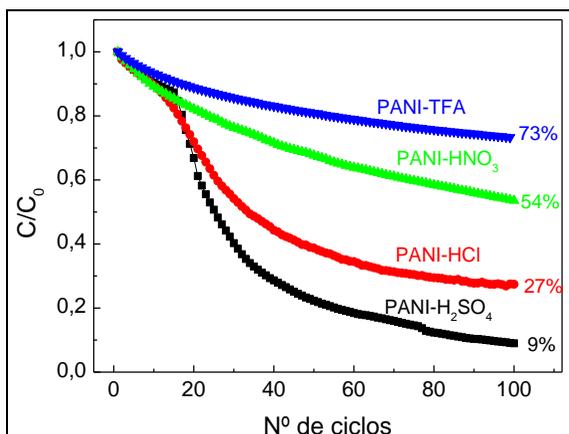
Testes de ciclabilidade foram realizados com os diferentes filmes de PANI para avaliar o desempenho e estabilidade sob diversos ciclos de carga/descarga. A Figura 54 mostra os resultados destes testes para os filmes com 500 mC de PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI- HNO_3 e PANI-TFA, realizados com uma densidade de corrente de $0,75 \text{ mA/cm}^2$. Para simplificação são mostrados apenas os primeiros (1° , 2° e 3° ciclo) e os últimos (98° , 99° e 100°) ciclos de carga/descarga. O começo do 98° ciclo foi deslocado para 0 s, de forma a mostrar os primeiros e últimos ciclos na mesma escala de tempo.

Figura 54. Testes de ciclabilidade por carga/descarga (100 ciclos a $0,75 \text{ mA/cm}^2$) para os filmes com 500 mC de PANI- H_2SO_4 , PANI-HCl, PANI- HNO_3 e PANI-TFA, em eletrólitos aquosos com 0,5 M do mesmo ácido utilizado na síntese.



O tempo para cada ciclo de carga/descarga diminuiu com a ciclagem, indicando uma perda de eletroatividade do filme, provavelmente devido à degradação do polímero. Quanto maior a diferença entre os tempos de resposta dos primeiros e dos últimos ciclos, maior também é a queda ôhmica observada nas últimas curvas de carga/descarga, indicando um aumento na resistência do filme, devido à modificação e degradação da cadeia polimérica. O principal produto da degradação, p-benzoquinona, pode se soltar da superfície do filme (perda de material eletroativo) ou permanecer na cadeia polimérica modificando sua estrutura química (mudança na eletroatividade do filme). A diminuição no tempo de resposta dos ciclos é mais significativa para o filme de PANI-H₂SO₄, e menos intensa no filme de PANI-TFA. Pode-se quantificar a estabilidade dos filmes avaliando a retenção de capacitância (C/C_0) ao longo da ciclagem, onde C_0 é a capacitância do primeiro ciclo de descarga. A Figura 55 mostra os gráficos de C/C_0 em função do número de ciclos para os quatro filmes testados. Para todos os filmes houve uma queda nos valores de capacitância com o aumento do número de ciclos, indicando uma possível degradação da PANI. Os filmes de PANI-TFA e PANI-HNO₃ foram os mais estáveis, mantendo, após os 100 ciclos de carga/descarga, 73% e 54%, respectivamente, da sua capacitância inicial. Os filmes de PANI-HCl e PANI-H₂SO₄ mostraram perda significativa da capacitância com a ciclagem, principalmente após o 15º ciclo, e mantiveram, em 100 ciclos, apenas 27% e 9%, respectivamente, de sua capacitância inicial.

Figura 55. Retenção da capacitância (C/C_0) em função do número de ciclos, onde C_0 é a capacitância do primeiro ciclo de carga/descarga para cada filme.



Os testes de ciclabilidade por carga/descarga foram realizados entre os potenciais de 0,0 e 0,6 V, para evitar os estados isolantes da PANI e a degradação do polímero em altos potenciais. Ainda assim, a estabilidade dos filmes foi bastante baixa quando comparada à estabilidade obtida pelos testes de ciclabilidade por voltametria cíclica. Acredita-se que esta diferença ocorra, principalmente, pela elevada duração dos ciclos de carga/descarga quando comparada à duração das voltametrias cíclicas. Na ciclabilidade por voltametria o tempo total dos testes foi de 53 min para o menor intervalo de potencial (-0,2 a 0,6 V) e 1h10min para o maior intervalo (-0,2 a 0,85 V). Na ciclabilidade por carga/descarga o experimento total durou aproximadamente 5, 8, 11 e 12 horas para os filmes de PANI-H₂SO₄, PANI-HCl, PANI-TFA e PANI-HNO₃, respectivamente. O elevado tempo de imersão do filme em solução ácida pode ter prejudicado a estabilidade nos testes de carga/descarga.

A estabilidade pode estar relacionada com a taxa de deposição do filme, com forte indicação de que sínteses mais lentas, como a de PANI-TFA, resultam em filmes mais estáveis. No entanto, apenas este fato não pode justificar a diferença de estabilidade observada entre os filmes de PANI-HCl e PANI-HNO₃, pois estes apresentaram praticamente a mesma taxa de deposição. Nos testes de ciclabilidade por voltametria não foi observada esta diferença entre HCl e HNO₃. Portanto, a justificativa para as diferentes estabilidades observadas na ciclabilidade por carga/descarga pode estar relacionada com a força relativa de cada ácido. Como nestes testes o tempo de imersão do filme em solução ácida foi bastante longo, a constante de acidez do ácido pode estar influenciando a taxa de degradação dos filmes. Tem-se a seguinte sequência de acidez (pka) para os ácidos utilizados: H₂SO₄ (pka = -9), HCl (pka = -7), HNO₃ (pka = -1,4) e TFA (pka = 0,18) [86]. Esta sequência concorda perfeitamente com a sequência de estabilidade dos filmes nos testes de ciclabilidade por carga/descarga (estabilidade H₂SO₄<HCl<HNO₃<TFA).

1.15 CARACTERIZAÇÃO DO PSEUDOCAPACITOR

Após a caracterização individual dos eletrodos os filmes de PANI-TFA e PANI-HNO₃ foram escolhidos para realizar os testes na configuração de um pseudocapacitor simétrico do tipo I. A escolha destes filmes ocorreu pela melhor estabilidade que eles apresentaram em relação aos filmes de PANI-HCl e PANI-H₂SO₄. Uma boa estabilidade é desejada

para aplicação em pseudocapacitores, pois o dispositivo deve suportar diversos ciclos de carga/descarga.

Como discutido na seção de conceitos fundamentais, a configuração tipo I para um pseudocapacitor é composta por dois eletrodos simétricos, constituídos pelo mesmo material polimérico e com mesma dopagem (tipo-p). Quando o pseudocapacitor está carregado, um eletrodo polimérico está no estado completamente dopado e o outro no estado desdopado. Durante a descarga, o potencial de cada eletrodo se modifica, de forma que o polímero desdopado se oxida, enquanto o dopado se reduz [34]. Para as medidas eletroquímicas nesta configuração, não se utiliza eletrodo de referência, sendo que a diferença de potencial é medida diretamente entre os dois eletrodos modificados pelo polímero.

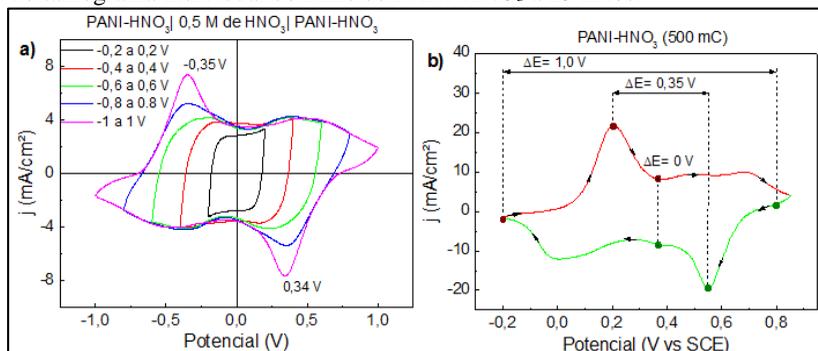
Os filmes usados para caracterizar os pseudocapacitores simétricos foram filmes de PANI-HNO₃ e PANI-TFA, depositados potenciostaticamente em 0,8 V (vs SCE), com carga de 500 mC. As configurações testadas foram PANI-HNO₃| 0,5 M de HNO₃| PANI-HNO₃ e PANI-TFA| 0,5 M de TFA| PANI-TFA. Foram realizadas caracterizações por voltametria cíclica, curvas de carga/descarga e teste de ciclabilidade. Os resultados obtidos serão descritos a seguir.

4.5.1 PANI-HNO₃| 0,5 M de HNO₃| PANI-HNO₃

A Figura 56a mostra os voltamogramas cíclicos para o sistema eletroquímico de dois eletrodos, PANI-HNO₃| 0,5 M de HNO₃| PANI-HNO₃, realizados em diferentes intervalos de potencial, a uma taxa de varredura de 25 mV/s. A Figura 56b apresenta o voltamograma individual do filme de PANI-HNO₃, medida realizada na configuração de três eletrodos, onde a diferença de potencial é medida pelo eletrodo de referência (SCE). Os dois eletrodos utilizados no pseudocapacitor simétrico apresentaram o mesmo comportamento eletroquímico quando testados individualmente. Para realizar as voltametrias com o pseudocapacitor simétrico, um dos eletrodos foi dopado e outro desdopado (cronopotenciometria a ± 1 mA/cm²). Considerando o intervalo de -1,0 a 1,0 V, observa-se que o primeiro pico de oxidação e o primeiro pico de redução estão afastados em 0,7 V. Esta largura é o dobro da observada no voltamograma de um único eletrodo ($\Delta E = 0,35$ V). Isto ocorre porque no voltamograma do pseudocapacitor a resposta eletroquímica é referente aos dois filmes de PANI, e não à apenas um. A Figura 56b foi montada para facilitar a visualização dos mecanismos que ocorrem em cada eletrodo. A curva vermelha mostra o comportamento do eletrodo inicialmente desdopado (leucoesmeraldina) e a curva verde do eletrodo inicialmente dopado (pernigranilina). Com a varredura do

potencial, o filme desdopado se oxida e o filme dopado se reduz, a diferença de potencial entre os filmes, que inicialmente era de 1,0 V, diminui até que seja igual a zero. Isto ocorre quando ambos os eletrodos estão no estado de meia dopagem (esmeraldina). O processo de varredura prossegue até a completa dopagem (curva vermelha) e desdopagem (curva verde) do filme, quando novamente a diferença de potencial entre eles é de 1,0 V (em módulo). Por este motivo, o voltamograma do pseudocapacitor simétrico é duas vezes mais largo que o voltamograma individual do filme.

Figura 56. (a) Voltamogramas a 25 mV/s, em diferentes intervalos de potencial para o pseudocapacitor simétrico PANI-HNO₃ | 0,5 M de HNO₃ | PANI-HNO₃. (b) Voltamograma individual do filme de PANI-HNO₃ a 25 mV/s.



Observa-se na Figura 56a que o formato dos voltamogramas muda significativamente quando o limite de varredura é mais estreito. Os picos de oxidação e redução diminuem de intensidade, e o comportamento capacitivo se torna mais evidente, resultando em voltamogramas razoavelmente retangulares. A Tabela 9 mostra os valores de carga e capacitância extraídos dos voltamogramas da Figura 56a. Na última linha foram incluídos os valores encontrados para a medida com um único eletrodo (Figura 56b). Observa-se que, aumentando o intervalo de potencial aumenta a quantidade de carga liberada pelo sistema, pois passa-se a envolver tanto as cargas faradaicas, dos picos redox, quanto as capacitivas. A divisão da carga pela diferença de potencial resulta na capacitância do sistema, portanto, busca-se uma otimização da razão carga/potencial.

Tabela 9. Valores de carga e capacitância para o pseudocapacitor simétrico PANI-HNO₃| 0,5 M de HNO₃| PANI-HNO₃, obtidos a partir dos voltamogramas em diferentes intervalos de potenciais.

Intervalo de Potencial (V)	Q ⁺ (mC)	Q ⁻ (mC)	C* (mF)	C _{esp} ** (F/g)
-0,2 ↔ 0,2	11,4	10,78	27,72	110
-0,4 ↔ 0,4	29,34	28,98	36,45	144
-0,6 ↔ 0,6	45,3	44,86	37,57	148
-0,8 ↔ 0,8	60,25	60,12	37,61	149
-1 ↔ 1	69,06	68,41	34,37	136
(1 eletrodo) -0,2 ↔ 0,85	90,5	87,38	84,7	335

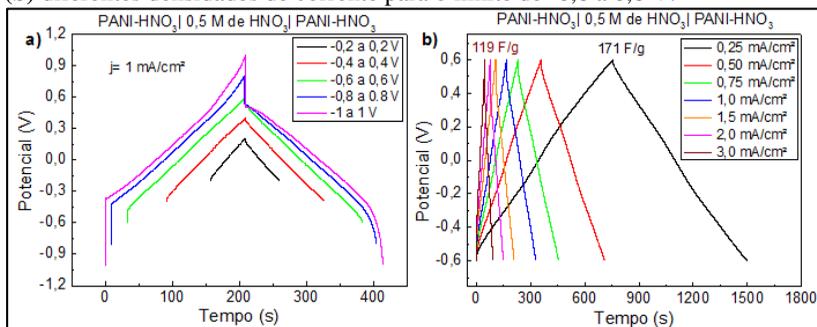
*capacitância foi calculada considerando a carga média $Q = (Q^+ + Q^-)/2$.

** considerando a massa teórica (253 µg) para o filme de PANI-HNO₃ com 500 mC.

Os melhores resultados de capacitância específica do sistema PANI-HNO₃| 0,5 M de HNO₃| PANI-HNO₃ foram obtidos para os limites de potencial de ±0,4; ±0,6 e ±0,8 V. Este valor foi de aproximadamente 150 F/g, quase a metade do encontrado para o filme individual (335 F/g). Em um sistema com dois eletrodos, as capacitâncias do ânodo e do cátodo estão em série. No caso de eletrodos simétricos (mesmo material eletroativo), a capacitância equivalente é igual à metade da capacitância individual de cada eletrodo [7]. Portanto, o pseudocapacitor simétrico com PANI-HNO₃ se comportou de acordo com o esperado.

A Figura 57a mostra as curvas de carga/descarga obtidas para o pseudocapacitor simétrico de PANI-HNO₃, considerando os mesmos limites de potencial aplicados aos voltamogramas cíclicos. Estas cronopotenciometrias foram realizadas a uma densidade de corrente de 1 mA/cm². As curvas foram deslocadas horizontalmente (eixo do tempo) para facilitar a visualização. Observa-se que, para os intervalos de potencial entre -0,2 a 0,2 V, até o intervalo de -0,6 a 0,6 V, as curvas são razoavelmente lineares e simétricas. Para os intervalos de potencial maiores, a queda ôhmica é mais significativa, devido aos estados isolantes da PANI, tornando as curvas assimétricas. Na Figura 57b são observadas as curvas de carga/descarga no intervalo de -0,6 a 0,6 V para diferentes densidades de corrente.

Figura 57. Curvas de carga/descarga para o sistema PANI-HNO₃ 0,5 M de HNO₃ PANI-HNO₃. Em (a) diferentes limites de potencial e $j = 1 \text{ mA/cm}^2$. Em (b) diferentes densidades de corrente para o limite de $-0,6$ a $0,6 \text{ V}$.



A Tabela 10 apresenta os tempos de carga e descarga, assim como os valores de capacitância, obtidos das cronopotenciometrias. Conforme descrito nos procedimentos experimentais, os testes de carga/descarga do pseudocapacitor simétrico permitem estimar, também, os valores de DE (Wh/kg) e DP (W/kg). As duas últimas colunas da Tabela 10 mostram estes valores.

Tabela 10. Informações extraídas dos testes de carga/descarga com o pseudocapacitor simétrico PANI-HNO₃ 0,5 M de HNO₃ PANI-HNO₃.

Intervalo de Potencial (V)	j (mA/cm ²)	t_{carga} (s)	t_{descarga} (s)	C (mF)	C_{esp}^* (F/g)	DP^* (W/kg)	DE^* (W.h/kg)
-0,2 ↔ 0,2	1,0	51,50	51,75	36,22	143	221	3
-0,4 ↔ 0,4	1,0	118,15	119,15	41,70	165	443	15
-0,6 ↔ 0,6	1,0	175,05	175,25	40,89	162	664	32
-0,8 ↔ 0,8	1,0	198,55	196,65	34,41	136	885	48
-1 ↔ 1	1,0	208,9	205,8	28,81	114	1107	63
-0,6 ↔ 0,6	0,25	757,85	743,15	43,35	171	166	34
-0,6 ↔ 0,6	0,50	359,15	351,5	41,01	162	332	32
-0,6 ↔ 0,6	0,75	229,85	224,45	39,28	155	498	31
-0,6 ↔ 0,6	1,0	166,2	162,1	37,82	149	664	30
-0,6 ↔ 0,6	1,5	105,65	101,5	35,52	140	996	28
-0,6 ↔ 0,6	2,0	75,15	71,85	33,53	133	1328	26
-0,6 ↔ 0,6	3,0	46,35	43,15	30,20	119	1992	24

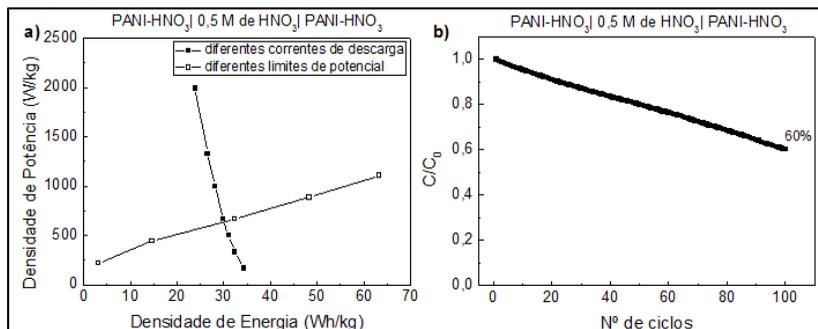
*considerando a massa teórica (253 μg) para o filme de PANI-HNO₃ com 500 mC.

O valor máximo de capacitância encontrado por carga/descarga para PANI-HNO com 500 mC de HNO_3 foi de 412 F/g. Portanto, a capacitância do pseudocapacitor simétrico, com este filme, fica limitada ao valor de 206 F/g. Os valores encontrados para ficaram um pouco abaixo deste limite, entre 114 e 171 F/g. Para os testes com a mesma densidade de corrente, 1 mA/cm², os valores de capacitância foram maiores usando os limites de potencial de $\pm 0,4$ e $\pm 0,6$ V. Nos testes com diferentes correntes de descarga, observa-se uma diminuição da capacitância específica com o aumento da densidade de corrente, assim como foi observada na caracterização individual dos filmes.

Analisando os valores de DP e DE, verifica-se que eles variaram bastante. Os valores de DE ficaram entre 3 e 63 Wh/kg, e os valores de DP entre 166 e 1992 W/kg. Considerando os dois parâmetros ao mesmo tempo, o melhor desempenho foi para a descarga entre -1,0 e 1,0 V, com densidade de corrente de 1 mA/cm², que resultou em uma DP de 1107 W/kg e uma DE de 63 Wh/kg. Este resultado é bem promissor, pois temos uma densidade de energia da ordem das encontradas para baterias e uma densidade de potência da ordem das identificadas para supercapacitores. As baterias são dispositivos de alta DE (20-100 Wh/kg) e baixa DP (50-200 W/kg), enquanto que os supercapacitores de dupla camada elétrica são dispositivos opostos, com alta DP e baixa DE (DE = 1-10 Wh/kg e DP = 1000-2000 W/kg) [87]. Os pseudocapacitores exibem um comportamento intermediário entre estes dois dispositivos.

A Figura 58a mostra o Diagrama de Ragone para o pseudocapacitor simétrico de PANI-HNO₃, sendo os valores de DP apresentados em função de DE. A Figura 58b mostra o resultado do teste de ciclabilidade por carga/descarga (-0,6 a 0,6 V, com 1 mA/cm²) realizado com o sistema PANI-HNO₃ | 0,5 M de HNO₃ | PANI-HNO₃, onde se observa que o sistema manteve, após os 100 ciclos, 60% de sua capacitância inicial. Este resultado é próximo do encontrado para o teste de ciclabilidade do filme individual (54% de retenção em 100 ciclos).

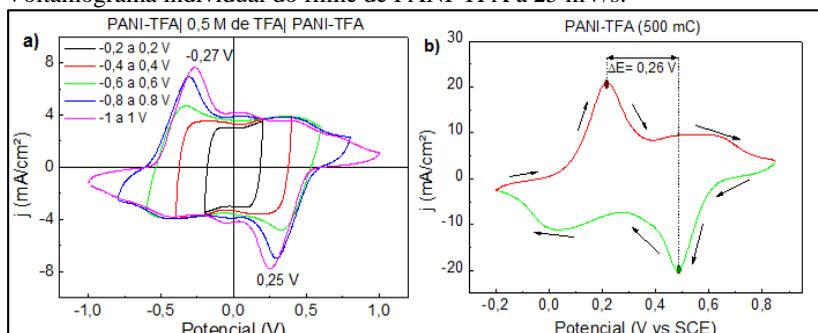
Figura 58. (a) Diagrama de Ragone de DP em função de DE para os diferentes testes de carga/descarga, com o sistema PANI-HNO₃ 0,5 M de HNO₃ PANI-HNO₃. (b) Retenção da capacitância (C/C_0) em função do número de ciclos, onde C_0 é a capacitância do primeiro ciclo de carga/descarga do pseudocapacitor simétrico.



4.5.2 PANI-TFA| 0,5 M de TFA| PANI-TFA

A Figura 59a mostra os voltamogramas cíclicos para o pseudocapacitor simétrico de PANI-TFA| 0,5 M de TFA| PANI-TFA, realizados em diferentes intervalos de potencial, a uma taxa de varredura de 25 mV/s. A Figura 59b apresenta o voltamograma individual do filme de PANI-TFA.

Figura 59. (a) Voltamogramas a 25 mV/s, em diferentes intervalos de potencial para o pseudocapacitor simétrico PANI-TFA| 0,5 M de TFA| PANI-TFA. (b) Voltamograma individual do filme de PANI-TFA a 25 mV/s.



Observa-se para a varredura entre -1,0 a 1,0 V, que o primeiro pico de oxidação e o primeiro pico de redução estão afastados em 0,52 V, sendo o dobro da largura ($\Delta E = 0,26$ V) observada no voltamograma de

um único eletrodo. A Figura 59b mostra os mecanismos que ocorrem em cada eletrodo. A curva vermelha mostra o comportamento do eletrodo inicialmente desdopado (leucoesmeraldina) e a curva verde do eletrodo inicialmente dopado (pernigranilina). Com a varredura do potencial, o filme desdopado se oxida e o filme dopado se reduz. Na Figura 59a percebe-se que o formato dos voltamogramas sofre mudanças quando os limites de varredura são alterados, passando de um formato típico de bateria (picos redox evidentes) para um formato típico de capacitor (retangular). A Tabela 11 mostra os valores de carga e capacitância extraídos dos voltamogramas da Figura 59a. Na última linha foram incluídos os valores encontrados para a medida com um único eletrodo (Figura 59b).

Tabela 11. Valores de carga e capacitância para o pseudocapacitor simétrico PANI-TFA| 0,5 M de TFA| PANI-TFA, obtidos a partir dos voltamogramas em diferentes intervalos de potenciais.

Intervalo de Potencial (V)	Q ⁺ (mC)	Q ⁻ (mC)	C* (mF)	C _{esp} ** (F/g)
-0,2 ↔ 0,2	12,33	11,94	30,34	99
-0,4 ↔ 0,4	29,25	28,78	36,27	118
-0,6 ↔ 0,6	45,71	45,43	37,98	124
-0,8 ↔ 0,8	56,74	56,43	35,36	116
-1 ↔ 1	61,97	59,98	30,49	100
(1 eletrodo) -0,2 ↔ 0,85	85,17	82,02	79,62	260

*capacitância foi calculada considerando a carga média $Q = (Q^+ + Q^-)/2$.

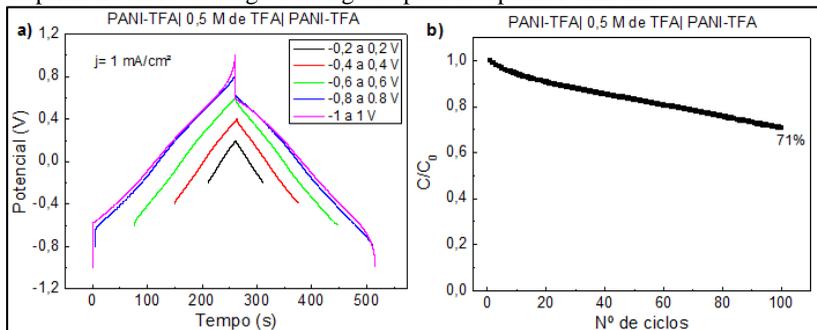
** considerando a massa teórica (306 µg) para o filme de PANI-TFA com 500 mC.

O melhor resultado de capacitância específica do sistema PANI-TFA| 0,5 M de TFA| PANI-TFA foi de 124 F/g, obtido para o intervalo de potencial de -0,6 a 0,6 V. Este valor é a quase a metade do encontrado para o filme individualmente (260 F/g), mostrando coerência dos resultados.

A Figura 60a apresenta as curvas de carga/descarga a uma densidade de corrente de 1 mA/cm², obtidas para o pseudocapacitor simétrico de PANI-TFA, considerando os mesmos limites de potencial aplicados aos voltamogramas cíclicos. As curvas foram deslocadas horizontalmente (eixo do tempo) para facilitar a visualização. A Figura 60b mostra o resultado do teste de ciclabilidade por carga/descarga (-0,6

a 0,6 V, com 1 mA/cm²), realizado com o pseudocapacitor PANI-TFA| 0,5 M de TFA| PANI-TFA.

Figura 60. (a) Testes de carga/descarga para o sistema PANI-TFA| 0,5 M de TFA| PANI-TFA usando diferentes limites de potencial e $j = 1 \text{ mA/cm}^2$. (b) Ciclabidade por carga/descarga entre -0,6 a 0,6 V e 1 mA/cm². C_0 é a capacitância do primeiro ciclo de carga/descarga do pseudocapacitor simétrico.



O sistema manteve, após os 100 ciclos, 71% de sua capacitância inicial. Este resultado é próximo ao encontrado para o teste de ciclabilidade do filme individual (74% de retenção em 100 ciclos). Observa-se que, para os intervalos de potencial entre -0,2 a 0,2 V, até o intervalo de -0,6 a 0,6 V, as curvas são razoavelmente lineares e simétricas. Para os intervalos de potencial maiores, a queda ôhmica é mais significativa, devido aos estados isolantes da PANI, tornando as curvas assimétricas, mesmo comportamento que o observado para o pseudocapacitor de PANI-HNO₃. A Tabela 12 apresenta os tempos de carga e descarga, valores de capacitância, densidade de energia e densidade de potência obtidos das cronopotenciometrias.

Tabela 12. Informações extraídas dos testes de carga/descarga com o pseudocapacitor simétrico PANI-TFA| 0,5 M de TFA| PANI-TFA.

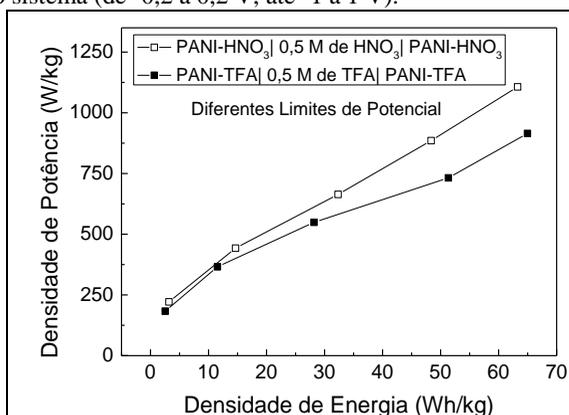
Intervalo de Potencial (V)	j (mA/cm ²)	t_{carga} (s)	t_{descarga} (s)	C (mF)	C_{esp}^* (F/g)	DP^* (W/kg)	DE^* (W.h/kg)
-0,2 ↔ 0,2	1,0	50,1	49,95	34,96	114	183	2,5
-0,4 ↔ 0,4	1,0	113,35	113,45	39,71	130	366	12
-0,6 ↔ 0,6	1,0	184,7	184,8	43,12	141	549	28
-0,8 ↔ 0,8	1,0	254,25	252,5	44,19	144	732	51
-1 ↔ 1	1,0	260,25	255,6	35,78	117	915	65

*considerando a massa teórica (306 µg) para o filme de PANI-TFA com 500 mC.

Os valores de C_{esp} encontrados para o pseudocapacitor de PANI-TFA ficaram entre 114 e 144 F/g, que são relativamente próximos dos encontrados para o sistema de PANI-HNO₃. Os valores de DE ficaram entre 2,5 e 65 Wh/kg, e os valores de DP entre 183 e 915 W/kg. Aumentando a intervalo de potencial da descarga observa-se um aumento tanto em DE quanto em DP. Considerando os dois parâmetros ao mesmo tempo, o melhor desempenho foi para a descarga entre -1,0 e 1,0 V que resultou em uma DP de 915 W/kg e uma DE de 65 Wh/kg. Uma característica importante da PANI é que ela apresenta 3 estados de oxidação o que leva a existência de dois picos de oxidação, permitindo assim, a operação em um grande intervalo de potencial, o que resulta em alta DE e alta DP. A desvantagem da aplicação de um elevado potencial é a menor estabilidade do polímero, devido a sua degradação em meio aquoso.

A Figura 61 apresenta o Diagrama de Ragone para os pseudocapacitores simétricos de PANI-TFA e PANI-HNO₃, considerando descargas em diferentes intervalos de potencial. Observa-se que os dois sistemas apresentaram resultados similares.

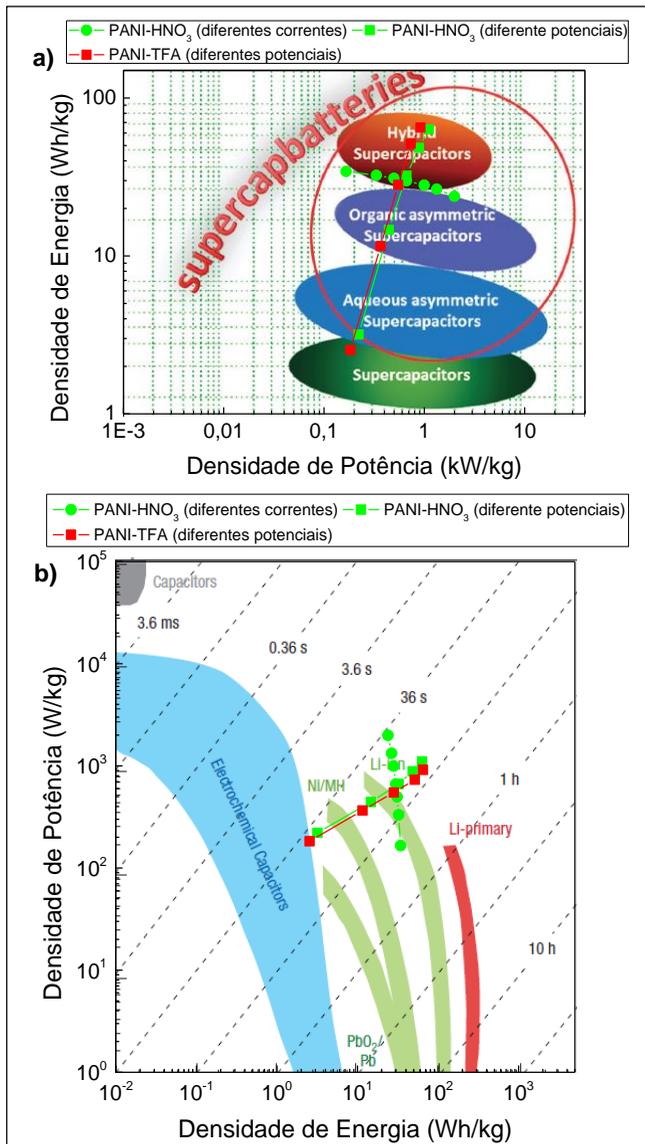
Figura 61. Diagrama de Ragone de DP em função de DE para os pseudocapacitores simétricos de PANI-TFA| 0,5 M de TFA| PANI-TFA e PANI-HNO₃| 0,5 M de HNO₃| PANI-HNO₃. Resultados extraídos das curvas de descarga, com densidade de corrente de 1 mA/cm², em diferentes intervalos de operação do sistema (de -0,2 a 0,2 V, até -1 a 1 V).



A Figura 62 apresenta a inserção destes resultados em Diagramas de Ragone encontrados na literatura, de forma a situar e comparar os

resultados desta tese com os resultados obtidos por outros grupos de pesquisas e com outros tipos de supercapacitores e materiais.

Figura 62. Inserção dos resultados obtidos nesta tese em Diagramas de Ragone da literatura. **(a)** Referência [88] **(b)** Referência [89].



Na Figura 62a os valores de DE e DP encontrados para os pseudocapacitores de PANI-HNO₃ e PANI-TFA foram inseridos no Diagrama de Ragone da referência [88], onde são apresentados, de forma simplificada, as regiões de atuação dos diferentes supercapacitores. Na Figura 62b temos os resultados inseridos no diagrama de Ragone da referência [89], onde são mostrados os diferentes dispositivos de armazenamento de energia e não apenas os supercapacitores.

Os resultados para os pseudocapacitores de PANI foram promissores em termos de DE e DP, com desempenhos em DE da ordem das baterias de íon-lítio e DP de supercapacitores eletroquímicos. Na Figura 62a percebe-se que o desempenho é da ordem dos supercapacitores orgânicos assimétricos. Isto ocorreu, provavelmente, pois foram utilizados os dois picos redox da PANI, que corresponde a quase dois materiais diferentes. Ou seja, foi usada a transição leucoesmeraldina/esmeraldina e a transição esmeraldina/ pernigranilina. Infelizmente a ciclabilidade destes sistemas ficaram bem aquém da desejada para supercapacitores, em que o ciclo de vida deveria ser acima de >100.000 ciclos. Para melhorar a estabilidade dos polímeros condutores, vem sendo proposta o uso de eletrólitos não aquosos e a aplicação de compósitos de polímeros condutores com materiais carbonosos, como nanotubos de carbono, diminuindo, assim, a questão de degradação do polímero causada pela dilatação/redução de seu volume nos processos redox.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O objetivo geral deste trabalho foi a fabricação e caracterização de filmes de PANI, visando a sua aplicação em pseudocapacitores. Os ácidos H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e TFA, por possuírem íons com diferentes tamanhos, cargas e simetrias, foram escolhidos para testar a deposição eletroquímica da PANI, permitindo assim um estudo sobre a influência do ânion dopante na síntese, no comportamento eletroquímico e na morfologia dos filmes produzidos.

➤ Quanto a influência do ácido dopante no processo de eletropolimerização os principais resultados e conclusões foram:

- (i) H_2SO_4 resultou na maior taxa de deposição, pois o ânion SO_4^{2-} , por ser duplamente ionizado, consegue neutralizar o dobro de unidades monoméricas em comparação com os ânions Cl^- , NO_3^- e CF_3COO^- , que são monovalentes;
- (ii) HCl e HNO_3 apresentaram comportamentos similares e uma taxa de deposição intermediária;
- (iii) TFA resultou na menor taxa de deposição, pois o ânion CF_3COO^- é o maior dentre os 4 ânions utilizados, e apresenta uma baixa mobilidade dificultando a dopagem da cadeia.
- (iv) Uma outra possibilidade para as diferentes taxas de deposições, pode estar relacionada com diferenças na adsorção específica dos íons que pode bloquear parcialmente o substrato e, assim, diminuir a taxa de polimerização.

➤ Quanto a influência do ácido dopante na morfologia dos filmes os principais resultados e conclusões foram:

- (i) Além de estudar a influência dos dopantes, outro objetivo específico desta tese era buscar um método de síntese que resultasse em PANI nanofibrilar, pois esta morfologia porosa pode facilitar o acesso dos íons e a troca de carga redox, resultando, assim, em uma alta C_{esp} . Este objetivo foi alcançado, já que a síntese eletroquímica em 0,8 V vs SCE e com carga de 500 mC resultou em filmes de PANI com estrutura fibrilar.
- (ii) Foi identificado pequenas diferenças na morfologia dos filmes dependendo do ácido utilizado na síntese. PANI-HCl e PANI-TFA apresentaram fibras longas, lisas e homogêneas, enquanto para PANI- H_2SO_4 e PANI- HNO_3 a superfície das fibras não foi tão uniforme. O diâmetro médio das fibras foi 85, 111, 137 e 165

nm para os filmes de PANI-HCl, PANI-TFA, PANI- HNO₃ e PANI-H₂SO₄, respectivamente.

- (iii) Nas medidas de espessura foi identificado que os filmes mais espessos (PANI-HCl: 20 µm; PANI-TFA: 19,5 µm) foram os que apresentaram menores diâmetros das fibras, e os filmes menos espessos (PANI- HNO₃ : 17 µm e PANI-H₂SO₄ : 14 µm) apresentaram fibras mais largas.
- (iv) Análise de BET mostrou que os filmes apresentaram elevada área superficial (174 – 497 m²/g). Estes valores, são de nosso conhecimento, os mais altos já encontrados em filmes preparados sem adição de aditivos ou agentes porogênicos.

➤ Quanto as caracterizações eletroquímicas dos filmes os principais resultados e conclusões foram:

- (i) Nos voltamogramas cíclicos foram observados os pares redox característicos da PANI, referentes às transições entre seus estados de oxidação: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. Foi identificado também um pico intermediário relacionado com a degradação da cadeia. Verificou-se que a mobilidade dos ânions segue a seguinte ordem: SO₄⁻² < CF₃COO⁻ < NO₃⁻ < Cl⁻. Este resultado é coerente com o fato de que íons menores devem ser mais móveis. Os valores máximos de C_{esp} extraídos dos voltamogramas foram 403, 338, 334 e 248 F/g para os filmes com 500 mC de PANI-HCl, PANI-HNO₃, PANI-H₂SO₄ e PANI-TFA, respectivamente.
- (ii) A ciclabilidade por voltametria mostrou uma perda da eletroatividade com a ciclagem. Se confirmou que nas varreduras acima de 0,7 V a degradação é maior, pois a PANI sofre um processo de hidrólise, formando produtos como a p-benzoquinona. Os resultados indicaram que a estabilidade dos filmes pode estar relacionada com a velocidade da síntese eletroquímica, onde sínteses rápidas resultam em filmes menos estáveis.
- (iii) As curvas de carga/descarga a corrente constante foram lineares e simétricas, comportamento típico de sistemas capacitivos. Os valores máximos de C_{esp} calculados pelas curvas galvanostáticas foram 438, 412, 313 e 266 F/g para os filmes com 500 mC de PANI-HCl, PANI-HNO₃, PANI-H₂SO₄ e PANI-TFA, respectivamente.
- (iv) Na ciclabilidade por carga/descarga verificou-se que os filmes de PANI-TFA e PANI-HNO₃ foram os mais estáveis, mantendo,

após os 100 ciclos de carga/descarga, 73% e 54%, respectivamente, da sua capacitância inicial. Os filmes de PANI-HCl e PANI-H₂SO₄ mostraram perda significativa da capacitância com a ciclagem, e mantiveram, em 100 ciclos, apenas 27% e 9%, respectivamente, de sua capacitância inicial.

- (v) Como nos ciclos de carga/descarga o tempo de imersão do filme em solução ácida foi bastante longo, a constante de acidez do ácido pode ter influenciado na taxa de degradação dos filmes, sendo que a sequência de estabilidade identificada nos testes (H₂SO₄<HCl<HNO₃<TFA) concorda com a sequência de força ácida destes ácidos (pka -9; -7; -1,4 e 0,18 para o H₂SO₄, HCl, HNO₃ e TFA, respectivamente).

➤ Considerações acerca dos valores de C_{esp} e determinação da massa do material ativo:

- (i) As técnicas para determinação da massa são indiretas, sendo preciso analisar cuidadosamente seus resultados para evitar equívocos que podem levar à resultados de capacitância específica (F/g) irreais. Conforme já discutido, nesta tese foi decidido considerar os valores de massa teórica (PANI+dopante) para determinar a C_{esp} dos filmes de PANI. Portanto, os valores encontrados aqui são os valores mínimos de C_{esp} do sistema, pois está se considerando os valores máximos da massa (100% de eficiência da síntese).
- (ii) Mesmo assim, os valores de C_{esp} encontradas para os filmes de PANI desta tese foram valores altos, e são coerentes com os relatados na literatura. Valores acima de 1000 F/g para os filmes de PANI puro são normalmente questionados, pois podem ter sido superestimados, devido a erros de interpretação experimentais, como por exemplo, o uso da MECQ sem avaliar a coerência dos seus resultados.
- (iii) Verificou-se que os valores de C_{esp} são influenciados pela mobilidade dos ânions dopantes, sendo que mobilidades maiores resultam em maior facilidade na transferência de carga e, conseqüentemente, maior capacitância.

➤ Quanto a escolha dos filmes com melhores desempenhos e caracterização do pseudocapacitor simétrico:

- (i) O último objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização do pseudocapacitor simétrico. Os filmes de PANI- H₂SO₄ e PANI-HCl apresentaram baixa retenção de capacitância nos testes de

ciclabilidade, provavelmente pela elevada constante de acidez destes ácidos que acelera o processo de degradação dos filmes. Portanto, foi resolvido testar os pseudocapacitores simétricos apenas com os filmes de PANI-TFA e PANI-HNO₃ que apresentaram razoável estabilidade nos testes eletroquímicos.

- (ii) Considerando a descarga no intervalo de potencial de $\pm 0,6$ V, com 1 mA/cm^2 , os valores de C_{esp} foram de 141 F/g e 162 F/g para o pseudocapacitor simétrico de PANI-TFA e PANI-HNO₃, respectivamente.
- (iii) A ciclabilidade com estes sistemas resultaram praticamente na mesma estabilidade observada na caracterização individual dos filmes. Os pseudocapacitores de PANI-TFA e PANI-HNO₃ mantiveram, após os 100 ciclos, 71% e 60 %, respectivamente, de sua capacitância inicial.
- (iv) Os dois pseudocapacitores apresentaram resultados similares em valores DE e DP. Para as descargas a 1 mA/cm^2 os valores de DE variaram entre 2,5 e 65 Wh/kg , e os valores de DP entre 183 e 1107 W/kg . Estes resultados são promissores, alcançando valores de DE da ordem das baterias de íon-lítio e valores de DP da ordem dos supercapacitores eletroquímicos.
- (v) Os maiores valores foram para os maiores intervalos de potencial, quando os três estados de oxidação da PANI estão envolvidos na varredura. A desvantagem da aplicação de um elevado potencial, é a menor estabilidade do polímero, devido à sua degradação em meio aquoso.

➤ Perspectivas futuras:

- (i) Esta tese foi o primeiro trabalho do LabSiN sobre supercapacitores. Portanto, os conhecimentos adquiridos durante sua execução poderão ser utilizados em diversos outros trabalhos do grupo. Os pseudocapacitores são dispositivos promissores e com um grande número de questões a serem investigadas permitindo que vários outros trabalhos analisem esta aplicação. Como por exemplo, pode-se estudar ainda pseudocapacitores antissimétricos usando dois polímeros condutores diferentes; pseudocapacitores híbridos baseados em carbono e polímeros condutores; pseudocapacitores de óxidos de metais de transição; investigar diferentes morfologias dos eletrodos e eletrólitos aquosos ou não aquosos, eletrólito gel ou sólido, etc.
- (ii) Este trabalho também inseriu um novo material, a PANI, no escopo de estudos do LabSiN, abrindo desta forma mais um leque

de possibilidades para pesquisas e experimentos no grupo. Além de pseudocapacitores, a PANI pode ser investigada para aplicação em dispositivos eletrocromáticos; como eletrodo injetor de carga em LEDs (*ligh emitting diodes*); blindagem eletromagnética; dispositivos de junções; sensores químicos, térmicos e biológicos, etc.

(iii) Especificamente quanto ao tema desta tese, alguns pontos ainda ficaram em aberto e poderiam ser investigados visando o aprimoramento do pseudocapacitor desenvolvido. Infelizmente a ciclabilidade de nossos sistemas ficaram bem aquém da desejada para supercapacitores, em que o ciclo de vida deveria ser acima de >100.000 ciclos. Buscando melhorar a estabilidade dos polímeros condutores, ou seja, diminuir sua degradação poderiam ser testados:

- uso de eletrólito não aquoso, como por exemplo acetonitrila, permitindo assim a aplicação de uma grande janela de potencial sem que a PANI sofra hidrólise.
- Deposição de compósitos de polímeros condutores com materiais carbonosos, como nanotubos de carbono, diminuindo, assim, a questão de degradação do polímero causada pela dilatação/redução de seu volume nos processos redox.
- Investigar a dopagem com outros ácidos orgânicos, que por possuírem menor constante de acidez podem resultar em melhor estabilidade em ciclagens longas.
- Investigar a deposição da PANI em potenciais mais baixos que 0,8 V evitando a formação de p-benzoquinona durante a síntese do filme, ou ainda investigar a deposição em eletrólitos não aquosos.

6 REFERÊNCIAS

1. LIU, C; et al., Advanced Materials for Energy Storage, **Advanced Materials**, vol. 22, no. 8, 2010.
2. WINTER, M; BRODD, RJ, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, **Chemical Reviews**, vol. 104, no. 10, pp. 4245-4269, 2004.
3. SHARMA, P; BHATTI, TS, A review on electrochemical double-layer capacitors, **Energy Conversion and Management**, vol. 51, no. 12, pp. 2901-2912, 2010.
4. ZHANG, Y; et al., Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 34, no. 11, pp. 4889-4899, 2009.
5. KOTZ, R; CARLEN, M, Principles and applications of electrochemical capacitors, **Electrochimica Acta**, vol. 45, pp. 2483-2498, 2000.
6. CONWAY, B.E.; **Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications**, New York: Plenum Press. xxviii, 698 P., 1999.
7. LI, H.L.; et al., Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid, **Journal of Power Sources**, vol. 190, no. 2, pp. 578-586, 2009.
8. ARBIZZANI, C; MASTRAGOSTINO, M; MENEGHELLO, L, Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study, **Electrochimica Acta**, vol. 41, no. 1, pp. 21-26, 1996.
9. GONZALEZ, A; et al., Review on supercapacitors: Technologies and materials, **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, vol. 58, pp. 1189-1206, 2016.
10. PENG, C; HU, D; CHEN, G.Z., Theoretical specific capacitance based on charge storage mechanisms of conducting polymers: Comment on 'Vertically oriented arrays of polyaniline nanorods and their super electrochemical properties', **Chemical Communications**, vol. 47, no. 14, pp. 4105-4107, 2011.
11. SNOOK, G.A; KAO, P; BEST, A.S, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, **Journal of Power Sources**, vol. 196, no. 1, pp. 1-12, 2011.
12. MASTRAGOSTINO, M; ARBIZZANI, C; SOAVI, F, Polymer-based supercapacitors, **Journal of Power Sources**, vol. 97, pp. 812-815, 2001.

13. LOTA, K; KHOMENKO, V; FRACKOWIAK, E, Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 65, pp. 295-301, 2004.
14. SNOOK, G.A; CHEN, G.Z, The measurement of specific capacitances of conducting polymers using the quartz crystal microbalance, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 612, no. 1, pp. 140-146, 2008.
15. MATTOSO, L.H.C., Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades, **Química Nova**, vol. 19, pp. 388-399, 1996.
16. GUO, Y.G; HU, J.S; WAN, L.J., Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices, **Advanced Materials**, vol. 20, no. 15, pp. 2878-2887, 2008.
17. TAN, Y.T; et al., Synthesis and electrochemical properties of hollow polyaniline microspheres by a sulfonated polystyrene template, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 127, no. 3, pp. 1544-1549, 2013.
18. GONCALES, V.R.; et al., Nanostructured Thin Films Obtained by Electrodeposition over a Colloidal Crystal Template: Applications in Electrochemical Devices, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 20, no. 4, 2009.
19. BREZESINSKI, K; et al., Pseudocapacitive Contributions to Charge Storage in Highly Ordered Mesoporous Group V Transition Metal Oxides with Iso-Oriented Layered Nanocrystalline Domains, **Journal of the American Chemical Society**, vol.132, no. 20, pp. 6982-6990, 2010.
20. GEDELA, V.R; SRIKANTH, V.V.S.S., Polyaniline nanostructures expedient as working electrode materials in supercapacitor, **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, vol.115, no. 1, pp. 189-197, 2014.
21. HUANG, J.X; KANER, R.B., The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline, **Chemical Communications**, no. 4, pp. 367-376, 2006.
22. HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D; MACDIARMID, A.G., Polyaniline, a Novel Conducting Polymer - Morphology and Chemistry of Its Oxidation and Reduction in Aqueous-Electrolytes, **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, vol. 82, 1986.
23. ZHOU, H.H; et al., Relationship between preparation conditions, morphology and electrochemical properties of polyaniline

- prepared by pulse galvanostatic method (PGM), **Thin Solid Films**, vol. 450, no. 2, pp. 233-239, 2004.
24. MATTOS, L.L., **Membranas nanoestruturadas de polipirrol para aplicação em baterias**, Dissertação (mestrado em Física), Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós Graduação em Física, Florianópolis, SC, 2011.
 25. NUSSENZVEIG, H.M., **Curso de Física Básica**. 1ª edição ed. vol. 3, São Paulo: Editora Blucher, 1997.
 26. LINDEN, D; REDDY, T.B., **Handbook of batteries**, 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 2002.
 27. BARD, A.J; FAULKNER, L.R., **Electrochemical methods : fundamentals and applications**, 2nd ed., New York: Wiley. xxi, 2001.
 28. TIGINYANU, S.L, FOLL, H; URSACHI, V, **Porous III-V Semiconductors**, Disponível em: <<http://www.porous-35.com/electrochemistry-semiconductors-4.html>>. Acesso em 10 de fevereiro de 2016.
 29. PAUNOVIC, M; SCHLESINGER, M., **Fundamentals of electrochemical deposition**, 2nd ed., Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience. x, 2006.
 30. TICIANELLI, E.A; GONZALEZ, E.R., **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, 2ª ed., São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (Edusp), 2005.
 31. BURKE, A., Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, **Journal of Power Sources**, vol. 91, no. 1, pp. 37-50, 2000.
 32. SHUKLA, A.K; SAMPATH, S; VIJAYAMOHANAN, K., Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries, **Current Science**, vol. 79, no. 12, pp. 1656-1661, 2000.
 33. KATZ, H.E; SEARSON, P.C; POEHLER, T.O., Batteries and charge storage devices based on electronically conducting polymers, **Journal of Materials Research**, vol. 25, no. 8, pp. 1561-1574, 2010.
 34. RUDGE, A; et al., Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors, **Journal of Power Sources**, vol. 47, pp. 89-107, 1994.
 35. AKCELRUD, L., **Fundamentos da ciência dos polímeros**, São Paulo: Editora Manole, 2007.
 36. CANEVALORO JUNIOR, S.V., **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnológicos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002.

37. BOWER, D.I., **An introduction to polymer physics**, Cambridge, New York: Cambridge University Press, 2002.
38. BURFORD, R.P; TONGTAM, T., Conducting Polymers with Controlled Fibrillar Morphology, **Journal of Materials Science**, vol. 36, no. 12, pp. 3264-3270, 1991.
39. MACDIARMID, A.G., "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture), **Angewandte Chemie-International Edition**, vol. 40, no. 14, pp. 2581-2590, 2001.
40. FAEZ, R; et al., Polímeros condutores, **Química Nova na Escola**, vol. 11, 2000.
41. SHIRAKAWA, H; et al., Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, no. 16, pp. 578-580, 1977.
42. ARSHAK, K; et al., Conducting Polymers and Their Applications to Biosensors: Emphasizing on Foodborne Pathogen Detection, **Ieee Sensors Journal**, vol. 9, no. 12, pp. 1942-1951, 2009.
43. RIAZ, U; ASHRAF, S.M; AHMAD, S., High performance corrosion protective DGEBA/polypyrrole composite coatings, **Progress in Organic Coatings**, vol. 59, no. 2, pp. 138-145, 2007.
44. VIDAL, J.C; GARCIA-RUIZ, E; CASTILLO, J.R., Recent advances in electropolymerized conducting polymers in amperometric biosensors, **Microchimica Acta**, vol. 143, pp. 93-11, 2003.
45. FRIEND, R.H; et al., Electroluminescence in conjugated polymers, **Nature**, vol. 397, no. 6715, pp. 121-128, 1999.
46. TARKUC, S; et al., Multi-colored electrochromic polymer with enhanced optical contrast, **European Polymer Journal**, vol. 46, no. 11, pp. 2199-2205, 2010.
47. GUIMARD, N.K; GOMEZ, N; SCHMIDT, C.E, Conducting polymers in biomedical engineering, **Progress in Polymer Science**, vol. 32, pp. 876-921, 2007.
48. BIANCHI, R.F., **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
49. ZOPPI, R.A; DE PAOLI, M.A., Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais, **Química Nova**, vol. 16, 1993.

50. BREDAS, J.L; STREET, G.B., Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, **Accounts of Chemical Research**, vol. 18, no. 10, pp. 309-315, 1985.
51. MAIA, D.J; et al., Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras, **Química Nova**, vol. 23, 2000.
52. SADKI, S; et al., The mechanisms of pyrrole electropolymerization, **Chemical Society Reviews**, vol. 29, no. 5, pp. 283-293, 2000.
53. ABDELHAMID, M.E; O' MULLANE, A.P.; SNOOK, G.A., Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage, **Rsc Advances**, vol. 5, no. 15, pp. 11611-11626, 2015.
54. SAPURINA, I.Y.S, **Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures**, in New Polymers for Special Applications, A.S. Gomes, Editor, In Tech: Croatia, 2012.
55. KANG, E.T; NEOH, K.G; TAN, K.L., Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, **Progress in Polymer Science**, vol. 23, no. 2, pp. 277-324, 1998.
56. NICOLAS-DEBARNOT, D; PONCIN-EPAILLARD, F., Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, **Analytica Chimica Acta**, vol. 475, pp. 1-15, 2003.
57. MOLAPO, K.M; et al., Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline, **International Journal of Electrochemical Science**, vol. 7, no. 12, pp. 11859-11875, 2012.
58. ABALYAEVA, V.V; EFIMOV, O.N., Effect of electroactive anions on electrochemical behavior of polyaniline, **Russian Journal of Electrochemistry**, vol. 46, no. 5, pp. 571-580, 2010.
59. ZOU, W.Y; et al., Effects of counterions on pseudocapacitance performance of polyaniline in sulfuric acid and p-toluene sulphonic acid electrolyte, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 641, pp. 111-118, 2010.
60. HU, C.C; LIN, J.Y., Effects of the loading and polymerization temperature on the capacitive performance of polyaniline in NaNO₃, **Electrochimica Acta**, vol. 47, no. 25, pp. 4055-4067, 2002.
61. PRUNEANU, S; *et al.*, Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy, **Journal of Materials Science**, vol. 34, no. 11, pp. 2733-2739, 1999.
62. GENIES, E.M; LAPKOWSKI, M; PENNEAU, J.F, Cyclic Voltammetry of Polyaniline - Interpretation of the Middle Peak,

- Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 249, pp. 97-107, 1988.
63. VARELA, H; MALTA, M; TORRESI, R.M., Low cost in situ techniques in electrochemistry: The quartz crystal microbalance, **Quimica Nova**, vol. 23, no. 5, pp. 664-679, 2000.
64. **Operation and Service Manual QCM200 Quartz Crystal Microbalance**, 2011.
65. MALISKA, A.M., **Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura**, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análises de Imagens (LCMAI) do Dept. de Engenharia Mecânica, UFSC. Disponível em: www.materiais.ufsc.br/lcm.
66. BRUNAUER, S; EMMETT, P.H; TELLER, E, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.
67. BARRETT, E.P; JOYNER, L.G; HALENDA, P.P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 73, no. 1, pp. 373-380, 1951.
68. XIE, Y.B; WANG, D, Supercapacitance performance of polypyrrole/titanium nitride/polyaniline coaxial nanotube hybrid, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 665, pp. 323-332, 2016.
69. TAMM, J; *et al.*, Influence of anions on electrochemical properties of polypyrrole-modified electrodes, **Russian Journal of Electrochemistry**, vol. 38, no. 2, pp. 182-187, 2002.
70. HEINZE, J; FRONTANA-URIBE, B.A; LUDWIGS, S., Electrochemistry of Conducting Polymers-Persistent Models and New Concepts, **Chemical Reviews**, vol. 110, no. 8, pp. 4724-4771, 2010.
71. VOROTYNTSEV, M.A.Z.; Mechanisms of Electropolymerization and Redox Activity: Fundamental Aspects, in **Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications**, S.a.K. Cosnier, S., 2010.
72. MOTHEO, A.J; *et al.*, Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films, **Polymer**, vol. 39, no. 26, pp. 6977-6982, 1998.
73. MURUGESAN, R; SUBRAMANIAN, E, Effect of organic dopants on electrodeposition and characteristics of polyaniline under the varying influence of H₂SO₄ and HClO₄ electrolyte

- media, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 80, no. 3, pp. 731-739, 2003.
74. ZOTTI, G; CATTARIN, S; COMISSO, N, Cyclic Potential Sweep Electropolymerization of Aniline - the Role of Anions in the Polymerization Mechanism, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 239, pp. 387-396, 1988.
75. CHOI, S.J; PARK, S.M, Electrochemistry of conductive polymers - XXVI. Effects of electrolytes and growth methods on polyaniline morphology, **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 149, no. 2, pp. 26-34, 2002.
76. WANG, H.Y; *et al.*, The unique morphology role of thorn surface in determining electrochemical performance of polyaniline nano-fibers via one-step method, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 132, no. 28, 2015.
77. HUERTA-VILCA, D; MORAES, S.R; MOTHEO, A.J, Preparation and characterization of polyaniline powder synthesized on microstructured aluminium, **Journal of Applied Electrochemistry**, vol. 33, no. 5, pp. 355-360, 2003.
78. CHO, S; *et al.*, Polyaniline porous counter-electrodes for high performance dye-sensitized solar cells, **Journal of Materials Chemistry**, vol. 22, no. 24, pp. 12164-12171, 2012.
79. PHAM, Q.M; KIM, S, High surface area polyaniline nanofiber synthesized in compressed CO₂ and its application to a hydrogen sensor, **Korean Journal of Chemical Engineering**, vol. 33, no. 1, pp. 290-298, 2016.
80. GERMAIN, J; FRECHET, J.M.J; SVEC, F, Nanoporous polymers for hydrogen storage, **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, vol. 234, 2007.
81. XU, H.L; LI, X.W; WANG, G.C, Polyaniline nanofibers with a high specific surface area and an improved pore structure for supercapacitors, **Journal of Power Sources**, vol. 294, pp. 16-21, 2015.
82. KUILA, B.K., *et al.*, Vertically oriented arrays of polyaniline nanorods and their super electrochemical properties, **Chemical Communications**, no. 38, pp. 5749-5751, 2009.
83. RUOTOLO, L.A.M; LIAO, A; GUBULIN, J.C, Reaction rate and electrochemical stability of conducting polymer films used for the reduction of hexavalent chromium, **Journal of Applied Electrochemistry**, vol. 34, no. 12, pp. 1259-1263, 2004.

84. GOSSER, D.K., **Cyclic voltammetry : simulation and analysis of reaction mechanisms**, New York, N.Y.: VCH. xii, 154 p., 1993.
85. SKOTHEIM, T.A.; ELSERBAUMER, R.L.; REYNOLDS, J.R., **Handbook of conducting polymers**, 2nd ed., New York: M. Dekker. xiii, 1097 p., 1998.
86. SOLOMONS, T.W.G; FRYHE, C.B, **Química Orgânica 1**, LTC, 2005.
87. SONG, H.K; PALMORE, G.T.R, Redox-active polypyrrole: Toward polymer-based batteries, **Advanced Materials**, vol. 18, no. 13, 2006.
88. DUBAL, D.P; *et al.*, Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries, **Chemical Society Reviews**, vol. 44, no. 7, pp. 1777-1790, 2015.
89. SIMON, P; GOGOTSI, Y, Materials for electrochemical capacitors, **Nature Materials**, vol. 7, no. 11, pp. 845-854, 2008.