



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS**  
**PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO GALVÂNICA DA POLIANILINA**  
**(PANI) PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

**MANAUS**

**2016**

**JOÃO CARLOS MARTINS DA COSTA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO GALVÂNICA DA POLIANILINA  
(PANI) PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka**

**MANAUS**

**2016**

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C837s Costa, João Carlos Martins da  
Síntese e Caracterização Galvânica da Polianilina (PANI) para  
Aplicação em Supercapacitores / João Carlos Martins da Costa.  
2016  
75 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Leandro Aparecido Pocrifka  
Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal do Amazonas.

1. Síntese. 2. Polianilina. 3. Galvânica (Eletrodeposição). 4.  
Eletroquímica. 5. Supercapacitores. I. Pocrifka, Leandro Aparecido II.  
Universidade Federal do Amazonas III. Título



Ata de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado do aluno **JOÃO CARLOS MARTINS DA COSTA**, do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada no dia 09 de agosto de 2016.

Às 09h do dia 09 de agosto de 2016 no Auditório do Departamento de Química, no Instituto de Ciências Exatas (ICE), situada no Campus Universitário da UFAM – Setor Norte, foi realizada a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado do discente **JOÃO CARLOS MARTINS DA COSTA**, intitulada “*Síntese e Caracterização Galvânica da Polianilina (PANI) para Aplicação em Supercapacitores*”, como parte final de seu trabalho para a obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (Orientador e Presidente – PPGCEM), Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos (UFAM) e Prof. Dr. Emerson Costa Rios (Membro Externo - UFAM). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pela aluna ao preparar a versão final de seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito APROVADO (aprovado/não-aprovado). Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 09 de agosto de 2016.

**Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (Orientador e Presidente)**  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)

**Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos**  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)

**Prof. Dr. Emerson Costa Rios**  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM (Membro Externo)

**DEDICATÓRIA**

A minha MÃE e PAI **Maria Francisca Martins Crescêncio**, por sempre me incentivar a estudar, por seu apoio, amor e dedicação de Mãe e por tudo que me proporcionou e me ensinou. Dedico com muita gratidão por mais esta conquista.

*“Eu gosto do impossível porque lá a concorrência é menor”*

**Walt Disney**

*“Veja você que, no final das contas é entre Você e Deus e não entre você e os  
homens.”*

**Madre Teresa de Calcutá**

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus por Ele me conceder o dom da vida e ter me dado forças para concluir esta etapa.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka, pelo discernimento e paciência na sua orientação, também pela amizade que me ajudaram nesta empreitada, puxões de orelha e ensinamentos.
- Ao Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos, pelos seus ensinamentos e oportunidades.
- Aos meus colegas do LEEN.
- A minha namorada Tayane Brito, por sempre ter me incentivado, a minha irmã Joice Camila.
- Aos amigos do LEEN /anexo Ronny, Jéssica, Diogo Padilha, Lianet, Querem, Antônio e Tiago.
- Aos meus amigos, Felipe (Beru), Fernanda Mesquita (Fê), Yan Franco e Ana Tahira que de alguma forma sempre me incentivaram e me deram apoio.
- Aos colegas e amigos que me acompanham desde a época de graduação Emerson Gamas, Luzia Leal, Herbert (Piau), Igor, Juliana, Felipe Laraz, Karina Brito e Amanda Faleiros.
- Ao Prof. Dr. Emerson da Costa Rios, na realização das análises morfológicas.
- Aos membros e professores do PPGCEM pelas aulas, oportunidades e conhecimentos adquiridos.
- À UFAM pela possibilidade da realização deste trabalho.
- E ao CNPq, pela bolsa concedida.

## RESUMO

Capacitores eletroquímicos são dispositivos de armazenamento de energia que possuem alta densidade de potência e densidade de energia mais elevada que um capacitor convencional, podendo ser utilizados em equipamentos portáteis como celulares e câmeras fotográficas. Os materiais geralmente utilizados nestes dispositivos são carbono, polímeros condutores e óxidos de metais de transição. Os polímeros condutores têm cada vez mais atraído o interesse de muitos pesquisadores para aplicação em supercapacitores. Dentre esta classificação, a polianilina (PANI) tem grande destaque, devido à boa condutividade, estabilidade e facilidade na preparação. A polianilina (PANI) foi estudada pela técnica galvânica modo potenciostática em 0,7 V, utilizando como substrato o aço inoxidável, em proporções de 1:1, 2:1, 5:1 e 10: 1 (mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e anilina 99%), nos tempos de 900 e 1800 segundos. Pelas análises de MEV, observou-se que as morfologias nas proporções de 1:1 e 2:1 apresentaram áreas mais esponjosas e densas que os filmes poliméricos eletrodepositados nas razões 5:1 e 10:1. As caracterizações eletroquímicas foram investigadas por: cronoamperimetria, voltametria cíclica, carga-descarga e espectroscopia de impedância eletroquímica. Nos cronoamperogramas dos filmes sintetizados em 1800 segundos obteve-se os maiores acúmulos de cargas, conseqüentemente, os materiais obtidos neste tempo foram os de maiores espessuras. Através, das mensuras por voltametria cíclica encontrou-se o par redox da leucoesmeraldina/esmeraldina e, pela carga-descarga, foi alcançada uma capacitância de 884 F.g<sup>-1</sup>. Já pela espectroscopia de impedância eletroquímica, realizou-se um estudo de potencial e concluiu-se que o os filmes poliméricos obtidos são capacitivos, não havendo a formação de semicírculo resistivo.

### ABSTRACT

Electrochemical capacitors are energy storage devices that have high power density and higher energy density than a conventional capacitor, so they are used in portable devices like cell phones and cameras. The materials used in these devices are carbon, conductive polymers and transition metal oxides. The conductive polymers have increasingly attracting the interest of many researchers to the application in supercapacitors, within that classification polyaniline (PANI) has great merit due to good conductivity, stability and easy preparation. The polyaniline (PANI) was studied by galvanotechnics potentiostatic mode at 0.7 V. using a stainless steel substrate in ratio of 1:1, 2:1, 5:1 and 10:1 ( $\text{mol.L}^{-1}$  sulfuric acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and Aniline 99%) for 900 and 1800 seconds. The SEM analysis showed that the morphologies of the proportions 1: 1 and 2: 1 have more spongy and dense areas than the electrodeposited polymer films in ratios 5: 1 and 10: 1. The electrochemical characterizations were investigated by: chronoamperometry, cyclic voltammetry, charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy. Through the measures by cyclic voltammetry, we found the redox couple of leucoemeraldine / emeraldine and by the charge-discharge a 884 F.g-1 capacitance was achieved. Already, by the electrochemical impedance spectroscopy was performed a prospective study and found that the polymeric films obtained are capacitive, without the formation of resistive semicircle.

**LISTA DE SÍMBOLOS**

Å - Angstrons

$\pi$  - Pi

$\sigma$  - Sigma

$\theta$  - Teta

$\omega$  - Frequência angular (Hz)

A.g<sup>-1</sup> Ampère por grama

C<sub>0</sub> - Constante de faraday

F.g<sup>-1</sup> - Faraday por grama

Hz - Hertz

mAh.g<sup>-1</sup> - Miliampère hora por grama

mA.cm<sup>-2</sup> - Miliampère por centímetro quadrado

mV.s<sup>-1</sup> - Milivolt por segundo

S.cm<sup>-1</sup> - Siemens por centímetro

V - Volt

Z' - Componente real da impedância

Z'' - Componente imaginária da impedância

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo do processo de acumulação de cargas em um capacitor eletrostático de placas paralelas. ....	18
Figura 2. Esquema simplificado de um capacitor eletrolítico (a) separado por camadas e (b) carregado. ....	19
Figura 3. Representação esquemática de um capacitor eletroquímico de dupla camada. ....	20
Figura 4. Diagrama de Ragone para os dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Gráfico de densidade de potência versus densidade de energia. ....	21
Figura 5. Estrutura dos principais Polímeros Intrinsecamente Condutores. ....	24
Figura 6. Esquema da polianilina em diferentes estados de oxidação forma reduzida "y" e oxidada "1-y".....	25
Figura 7. Reações redox entre as formas da PANI.....	26
Figura 8. Técnica Potenciodinâmica: (a) Perturbação aplicada e (b) resposta obtida. ....	27
Figura 9. Técnica Galvanostática: Perturbação aplicada (a) e resposta obtida (b). ....	27
Figura 10. Técnica Potenciostática: Perturbação aplicada (a) e resposta obtida (b). ....	28
Figura 11. Voltamograma da polianilina em solução de ácido sulfúrico H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	29
Figura 12. Circuito do tipo Randles e o respectivo diagrama de Nyquist. ....	37
Figura 13. Esquema da célula eletroquímica usada no trabalho. CE: contra eletrodo; ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho. ....	40
Figura 14. Micrografias obtidas pelo MEV em diferentes proporções e tempos a) 1:1 900 s; b) 1:1 1800 s; c) 2:1 900 s; d) 2:1 1800 s; e) 5:1 900 s; f) 5:1 1800 s; g) 10:1 900 s; h) 10:1 1800 s. ....	44
Figura 15. Cronoamperogramas da Polianilina nas razões 1:1, 2:1, 5:1 e 10:1 a) 900 s; b) 1800 s. ....	46
Figura 16. Voltametria Cíclica em diferentes proporções e tempos a) 1:1 900 s; b) 1:1 1800 s; c) 2:1 900 s; d) 2:1 1800 s; e) 5:1 900 s; f) 5:1 1800 s; g) 10:1 900 s; h) 10:1 1800 s. ....	48
Figura 17. Voltamograma em 25mV.s <sup>-1</sup> dos filmes de Polianilina 900 segundos.....	50
Figura 18. Voltamograma em 25mV.s <sup>-1</sup> dos filmes de Polianilina 1800 segundos. ....	51
Figura 19. Curvas de Carga-Descarga em diferentes proporções e tempos a) 2:1 900 s; b) 2:1 1800 s; c) 10:1 900 s; d) 10:1 1800 s; e) 1:1 900 s; f) 1:1 1800 s; g) 5:1 900 s; h) 5:1 1800 s. ...	56
Figura 20. Diagramas de Nyquist em diferentes proporções e tempos a) 1:1 900 s; b) 1:1 1800 s; c) 2:1 900 s; d) 2:1 1800 s; e) 5:1 900 s; f) 5:1 1800 s; g) 10:1 900 s; h) 10:1 1800 s. ....	60
Figura 21. Diagramas de Bode das polianilinas obtidas em 900 segundos. ....	62
Figura 22. Diagramas de Bode das polianilinas obtidas em 1800 segundos. ....	63
Figura 23. Capacitância específica de baixa frequência dos filmes em 900 segundos. ....	64
Figura 24. Capacitância específica de baixa frequência dos filmes em 1800 segundos. ....	64

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Descrição dos reagentes. ....	39
Tabela 2. Parâmetros para formações dos filmes poliméricos. ....	40
Tabela 3. Parâmetros obtidos dos filmes de polianilina em $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . ....	52
Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo teste de carga-descarga a $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . ....	57

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
	2.1 Características dos Dispositivos de Armazenamento de Energia.....	17
	2.2 Capacitor Eletrostático .....	17
	2.3 Capacitor Eletrolítico .....	18
	2.4 Capacitores Eletroquímicos.....	19
	2.4.2 Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada (CEDC).....	20
	2.4.3 Pseudocapacitores .....	22
	2.5 Aspectos Gerais Sobre Polímeros Condutores .....	22
	2.6 Polianilina .....	24
	2.6.1 Características da Polianilina .....	25
	2.7 Síntese Eletroquímica da Polianilina.....	26
	2.8 Estudos da Polianilina para Dispositivos de Armazenamento de Energia .....	30
	2.9 Técnicas Eletroquímicas .....	33
	2.9.1 Voltametria Cíclica (VC) .....	33
	2.9.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	35
3.	OBJETIVOS .....	38
	3.1 Objetivo Geral.....	38
	3.2 Objetivos Específicos.....	38
4.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	39
	4.1 Lista de Reagentes.....	39
	4.2 Limpeza dos Eletrodos .....	39
	4.3 Síntese da Polianilina .....	39
	4.3 Técnicas de Caracterização .....	41
	4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	41
	4.3.2 Caracterização Eletroquímica da PANI .....	41
	4.3.3 Voltametria Cíclica (VC) .....	42
	4.3.4 Carga e Descarga.....	42
	4.3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	43
	5.1 Caracterização Morfológica .....	43

5.2 Estudos Eletroquímicos.....	45
5.2.1 Cronopotenciometria.....	45
5.2.2 Estudo por Voltametria Cíclica os Filmes de PANI.....	47
5.2.3 Teste de Carga-Descarga.....	55
5.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	59
6. CONCLUSÕES.....	66
7. PERSPECTIVAS.....	68
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de energia elétrica vem se tornando um dos aspectos mais cruciais da sociedade moderna. O aumento do consumo ao longo dos tempos vem ocorrendo devido ao progresso da humanidade, porém, tem criado uma séria preocupação mais evidente nos anos recentes: o prejuízo ao meio ambiente <sup>[1]</sup>.

Com o esgotamento dos recursos naturais e a crescente demanda por novas fontes de energias renováveis, é promissor o desenvolvimento de novos materiais, que traga soluções que reduzam a dependência em relações aos combustíveis fósseis para um futuro panorama energético <sup>[1,2]</sup>.

Aproximadamente 60% de toda energia elétrica produzida é consumida na forma de movimento, calor ou luz <sup>[3]</sup>. A preocupação com o seu uso adequado e ambientalmente responsável exige a necessidade de fontes renováveis, aliada a uma melhor administração do consumo <sup>[4]</sup>.

Nesse contexto, o armazenamento da energia elétrica desempenhará um papel cada vez mais significativo e importante, seja na possibilidade de uma melhor administração de demandas de energia elétrica numa indústria ou de sistemas que dependem das condições climáticas, como solar e eólica <sup>[5]</sup>.

A pesquisa por novos dispositivos de armazenamento de energia ou melhoria da eficiência dos dispositivos existentes tem sido desenvolvida buscando-se novos materiais e novas tecnológicas economicamente viáveis e ambientalmente seguros <sup>[5,6]</sup>.

Esses dispositivos são divididos em armazenamento direto e indireto. No caso dos dispositivos diretos, a energia é armazenada de forma eletrostática, isto é, de forma física, por fenômenos de polarização e indução que permitem o acúmulo de cargas elétricas, por exemplo, o capacitor eletrostático <sup>[7, 8, 9]</sup>.

No indireto, o confinamento de energia é eletroquímico. Neste tipo, ocorrem as reações de oxirredução, conhecidas como reações Faradaicas, de reagentes eletroquimicamente ativos para liberar cargas elétricas que são acumuladas para serem aproveitadas posteriormente. Os sistemas mais usados para o armazenamento de energia são: as baterias e pseudocapacitores <sup>[7,8,9]</sup>.

Os capacitores são dispositivos que podem armazenar energia elétrica de forma direta e indireta e são considerados componentes eletrônicos passivos. Há três tipos de dispositivos: o eletrostático, o eletrolítico e o eletroquímico <sup>[7]</sup>.

Dentre os três tipos de capacitores, o eletrostático e o eletrolítico confinam a energia elétrica de forma direta. Por outro lado, os dispositivos eletroquímicos, também conhecidos como supercapacitores, podem armazenar energia de duas formas, a indireta e a direta <sup>[8,9]</sup>.

Os capacitores eletroquímicos (CEs) são dispositivos promissores que também, armazenam e liberam energia rapidamente, assim como os capacitores convencionais. Eles são ideais para equipamentos portáteis como celulares, câmaras fotográficas e notebooks. Esta tecnologia é indicada para sistemas que requerem um ciclo de carga curto <sup>[7,8]</sup>.

Entre outras aplicações, eles podem desempenhar o importante papel de complementar as funções de armazenamento de energia fornecendo apoio contra falhas de energia. Dentre suas várias vantagens, destacam-se: a alta capacidade de potência, alta ciclabilidade, estabilidade térmica, alta área superficial e resistência à corrosão <sup>[8,9]</sup>.

Nestes dispositivos, são utilizados materiais como: polímeros condutores, carbonos e óxidos de metais de transição <sup>[1,9]</sup>. Dentre esses materiais, os polímeros possuem diversas vantagens que os tornam adequados para aplicação em supercapacitores: baixo custo, baixo impacto ambiental, alta condutividade quando dopados, alta banda de condução, porosidade, alta capacidade de armazenamento, reversibilidade e potencial de redox ajustável através de modificações químicas <sup>[10]</sup>.

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados, pois seu monômero é barato, fácil de ser processado e tem dois mecanismos de dopagem, sendo o tipo “p” (oxidativa) e do tipo “n” (reduzida), atraindo portanto, a atenção como um material promissor para aplicação em supercapacitores <sup>[10,11]</sup>.

Neste contexto, esta dissertação teve como objetivo estudar a síntese e caracterização da polianilina para aplicação em supercapacitores. Além disso, foi estudado o efeito causado pelas variações de concentrações e os tempos de síntese sobre a estrutura morfológica e eletroquímica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Características dos Dispositivos de Armazenamento de Energia

São dispositivos elétricos que, geralmente submetidos a uma diferença de potencial ( $\Delta U$ ), tem a capacidade de armazenar carga elétrica ( $Q$ ) de forma física ou química. A proporcionalidade entre carga e diferença de potencial é chamada capacitância ( $C$ ).<sup>[8,9]</sup> A capacitância pode ser expressa através da Equação 01 <sup>[9]</sup>:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta U} \qquad \text{Equação 01}$$

Onde:

$C \rightarrow$  Capacitância;

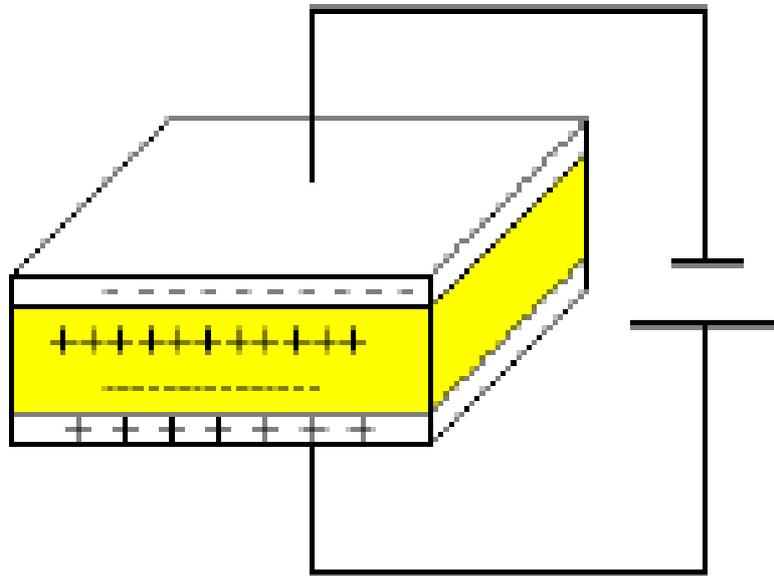
$\Delta Q \rightarrow$  Variação de Carga Elétrica;

$\Delta U \rightarrow$  Variação de Potencial.

### 2.2 Capacitor Eletrostático

Os capacitores eletrostáticos são dispositivos constituídos de dois elementos condutores, comumente alumínio ou cobre, separados por um material dielétrico que pode ser cerâmico ou polimérico. Quando submetido a uma diferença de potencial, este dispositivo acumula cargas elétricas de forma eletrostática, armazenando energia em um campo elétrico, como mostra a Figura 1 <sup>[9,12]</sup>.

Figura 1. Esquema ilustrativo do processo de acumulação de cargas em um capacitor eletrostático de placas paralelas.



Fonte: Shukla et al., 2012 <sup>[7]</sup>.

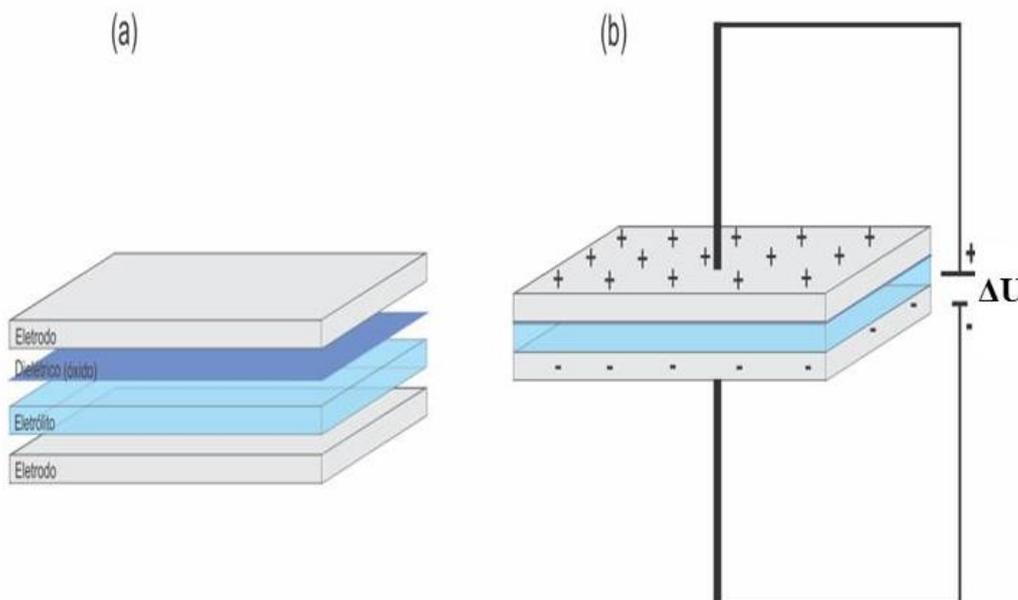
A capacitância é dada pela relação matemática entre a carga acumulada ( $Q$ ) e a diferença de potencial adquirido ( $\Delta U$ ). A unidade de capacitância é denominada Farad (F) <sup>[9,12]</sup>.

### 2.3 Capacitor Eletrolítico

No capacitor eletrolítico uma das placas (o terminal positivo) consiste em um condutor metálico na forma de uma folha fina de metal, usualmente o alumínio, que tem um óxido metálico como material dielétrico finamente depositado sobre superfície do condutor com alta constante dielétrica, geralmente óxido de alumínio <sup>[13]</sup>.

O contato com o dielétrico não é feito por outra placa, como no capacitor eletrostático, e sim por um líquido condutor, eletrólito, que entra em contato com a superfície oxidada da primeira placa <sup>[13,14]</sup>.

Figura 2. Esquema simplificado de um capacitor eletrolítico (a) separado por camadas e (b) carregado.



Fonte: Jayalakshmi, e Balasubramanian (com adaptações), 2008 <sup>[13]</sup>.

Para melhorar o contato, usa-se uma segunda folha de material condutor sem tratamento eletroquímico para ser o terminal negativo, geralmente o alumínio Figura 2a. O princípio de funcionamento Figura 2b a partir da alimentação com tensão de uma fonte externa é semelhante ao capacitor eletrostático. A diferença é que o capacitor eletrolítico pode acumular até 10 vezes mais energia que o capacitor convencional <sup>[13,14]</sup>.

## 2.4 Capacitores Eletroquímicos

Os capacitores eletroquímicos armazenam mais energia por unidade de massa ou volume que um capacitor convencional, pois a separação de cargas acontece através da dupla camada elétrica, a qual constitui a interface entre o eletrodo e o eletrólito adjacente <sup>[14]</sup>.

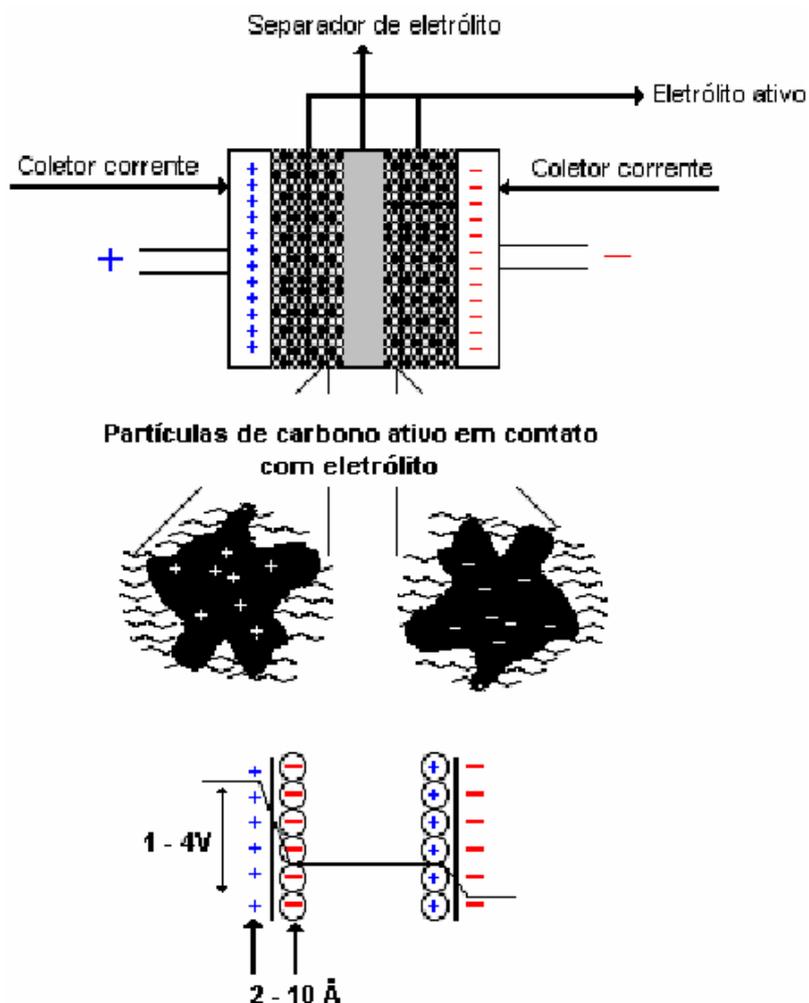
Além disso, o aumento no armazenamento de cargas se deve à área superficial estendida do eletrodo, criada pelo grande número de poros do material. Outra importante característica dos supercapacitores é a reversibilidade redox e longo ciclo de vida, que segundo Lokhande et al., (2011) <sup>[12]</sup> estes dispositivos podem alcançar um ciclo de vida de mais de 500.000 ciclos.

Os capacitores eletroquímicos se dividem em três tipos: os capacitores eletroquímicos de dupla camada (CEDC), os pseudocapacitores (capacitores Faradânicos) e capacitores híbridos que une as características dos dois componentes anteriores [8, 9, 14, 15].

### 2.4.2 Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada (CEDC)

Um capacitor de dupla camada é constituído de eletrodos que são separados por um material poroso, submersos em um mesmo eletrólito, neste caso, os eletrodos são condutores eletrônicos de materiais inertes, sua representação esquemática é feita na Figura 3 [14]. Em um caso ideal a reação faradáica não interfere nos processos de carga-descarga.

Figura 3. Representação esquemática de um capacitor eletroquímico de dupla camada.

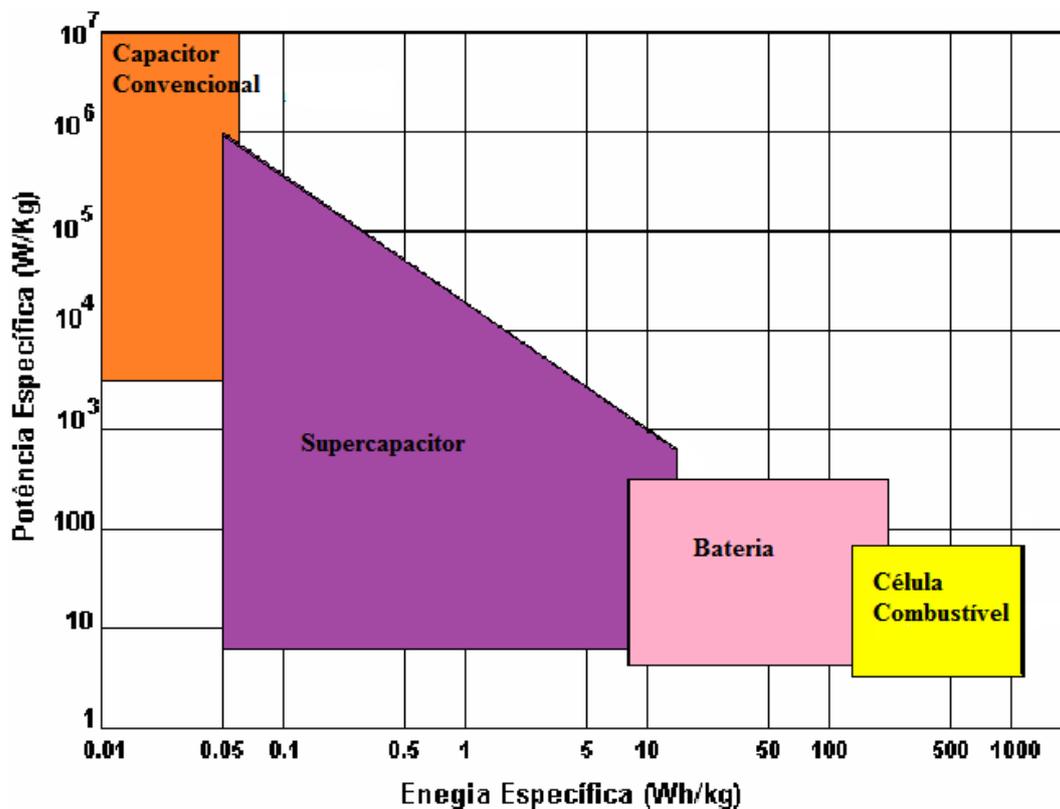


Fonte: Wang et al., 2012 (com adaptações) [15].

O capacitor de dupla camada envolve a armazenagem de energia devido à separação das cargas em uma interface polarizada eletrodo/ eletrólito, essa distância da separação das cargas nesses capacitores é muito pequena, na ordem de alguns angstroms ( $2 - 10 \text{ \AA}$ ) [15,16].

A Figura 4 apresenta o gráfico de Ragone, este gráfico mostra a relação de potência específica versus energia específica, dos principais dispositivos de armazenamento de energia. Ele mostra que o capacitor convencional possui alta potência, mas armazena uma baixa densidade de energia, o contrário acontece com as baterias e as células a combustíveis. Enquanto isso, os capacitores eletroquímicos ganham destaque devido à sua alta densidade de potência, longo ciclo de vida e porque o seu gap de energia e potência se encontra entre os tradicionais capacitores dielétricos e baterias [15].

Figura 4. Diagrama de Ragone para os dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Gráfico de densidade de potência versus densidade de energia.



Fonte: Bagotsky et al., 2015 (com adaptações) [8].

### 2.4.3 Pseudocapacitores

Nos pseudocapacitores, também conhecidos como supercapacitores redox, a transferência de carga ocorre por reações Faradâicas reversíveis. O prefixo pseudo é usado porque a capacitância não é eletrostática. Este tipo de dispositivo apresenta comportamento semelhante ao das baterias <sup>[13]</sup>.

Segundo Liu et al., (2014) <sup>[5]</sup>, os materiais ativos para pseudocapacitores são os polímeros condutores e óxidos cerâmicos, pois em geral exibem uma capacitância específica maior que os materiais de capacitores de dupla camada.

A pseudocapacitância é uma propriedade é intrínseca do material e esta relacionado aos tamanhos das partículas e pode ser melhorada pelo desenvolvimento de sínteses em que se obtenham materiais de alta área superficial <sup>[16]</sup>.

Comparando os pseudocapacitores com os dispositivos de dupla camada, estes apresentam vantagens e desvantagens. Para o armazenamento de energia baseado em dupla camada há uma alta voltagem de operação, em torno de 12 V, para dispositivos a base de carbono ativado, alta reversibilidade eletroquímica e capacitância constante com a voltagem <sup>[15, 16, 17]</sup>.

Ainda referente ao armazenamento de energia, os princípios de reações ocorrem através de processos redox, que é possível observar-se operações de voltagem, alta reversibilidade eletroquímica e variação de capacitância com a voltagem. Por outro lado, é observada uma capacitância maior em dispositivos redox em comparação ao capacitor de dupla camada <sup>[15, 16, 17]</sup>.

## 2.5 Aspectos Gerais Sobre Polímeros Condutores

As pesquisas sobre polímeros condutores iniciaram-se em 1973, quando foi observado que o polímero polinitrito de enxofre se torna supercondutor a baixas temperaturas <sup>[18,19]</sup>.

Entretanto, a maior descoberta na área de polímeros condutores aconteceu em 1977, quando foi verificado que o poliacetileno (PA), um polímero orgânico isolante, tornou-se condutor. Observou-se que a após exposição a agentes oxidantes ou redutores, como iodo (I<sub>2</sub>) ou pentaflureto de arsênio (AsF<sub>5</sub>) a condutividade do PA aumentou de 10<sup>-9</sup> S.cm<sup>-1</sup> para 10<sup>6</sup> S.cm<sup>-1</sup> <sup>[19, 20]</sup>.

A exposição de filmes de poliacetileno a um agente oxidante X (ou agente redutor M) leva à formação de um complexo polimérico carregado positivamente (ou negativamente) e de um contra-íon, que é a forma reduzida  $X^-$  (ou forma oxidada  $M^+$ ) do agente oxidante (ou redutor) <sup>[19, 20]</sup>.

Polímeros condutores são denominados polímeros intrinsecamente condutores. Tais materiais, também conhecidos como metais sintéticos, possuem uma característica comum: longos sistemas  $\pi$  conjugados, ou seja, com uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia <sup>[20, 21]</sup>.

Somente esta conjugação não é suficiente para gerar uma condutividade considerável, sendo necessária uma variação parcial de carga, isto é, uma oxidação ou redução parcial do polímero para que o material alcance a condutividade <sup>[20, 21]</sup>.

Os polímeros condutores possuem uma configuração eletrônica diferente. Em relação aos polímeros isolantes os quais apresentam todos os quatro elétrons de valência dos átomos de carbono envolvidos em ligações covalentes <sup>[10, 19]</sup>.

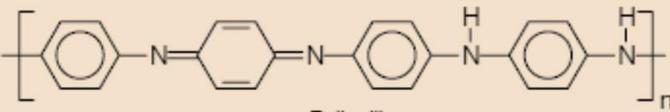
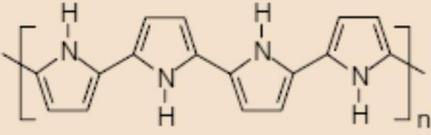
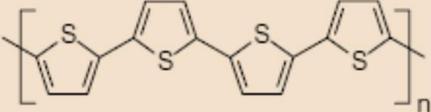
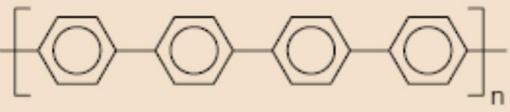
Esses compostos deixam um elétron não localizado, chamado de elétron  $\pi$  para cada átomo de carbono constituinte da molécula. Os elétrons de caráter  $\pi$  podem ser facilmente adicionados ou removidos para formar um íon polimérico sem destruir as ligações  $\sigma$  que são necessárias para manter a estabilidade do polímero <sup>[20]</sup>.

Polímeros com o elétron  $\pi$  conjugado ao longo da cadeia molecular exibem propriedades eletrônicas, tais como: baixa energia de transições ópticas, baixos potenciais de ionização e altas afinidades eletrônicas <sup>[19, 21]</sup>.

Essas características fazem que esses materiais possam ser oxidados e reduzidos com maior facilidade que os polímeros convencionais. Os agentes de transferência de carga (dopantes) alteram de maneira expressiva a condutividade do polímero, que pode passar facilmente de isolante para condutor <sup>[19, 21, 22]</sup>.

As estruturas de alguns polímeros condutores mais estudados e seus respectivos valores de condutividade são apresentadas na Figura 5.

Figura 5. Estrutura dos principais Polímeros Intrinsecamente Condutores.

Polímero condutor	Condutividade / S cm <sup>-1</sup>
 Poliacetileno	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup>
 Polianilina	10 a 10 <sup>3</sup>
 Polipirrol	600
 Politiófeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Fonte: Faez et al., 2014 <sup>[23]</sup> .

Os polímeros, tais como: polianilina (PANI) <sup>[24]</sup>, o polimetiltiofeno (PHT) <sup>[25]</sup> e o polipirrol (PPy) <sup>[26]</sup> são alguns dos polímeros condutores mais estudados e aplicados em sensores <sup>[27]</sup>, proteção à corrosão <sup>[28]</sup>, eletrocatalise <sup>[29]</sup>, células solares <sup>[30]</sup>, dispositivos eletrocromicos <sup>[31]</sup> e em supercapacitores <sup>[32, 33]</sup>.

## 2.6 Polianilina

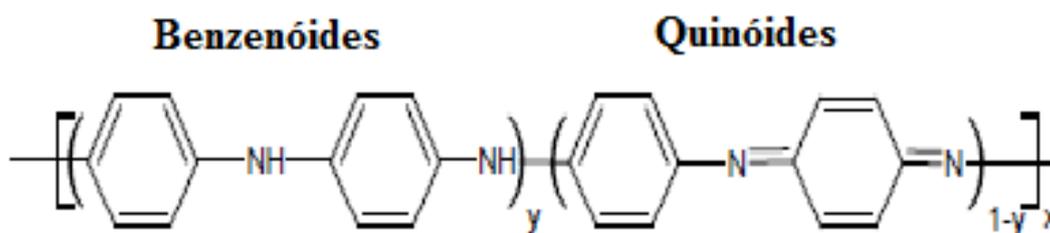
De acordo com Syed <sup>[34]</sup>, a polianilina (PANI) foi descoberta há aproximadamente 180 anos, mas apenas, na década de 1980, que um grande interesse foi dedicado a este polímero e seus derivados aplicados como material condutor de

eletricidade. A partir de então, este material passou a ser estudado em função da sua estabilidade química em condições ambientes, da facilidade de síntese e dopagem, do baixo custo, além de diversas possibilidades de aplicações tecnológicas.

### 2.6.1 Características da Polianilina

As polianilinas representam uma classe de polímeros cuja composição química é composta por “y” que são as unidades reduzidas (benzenóides) e (1-y) são as oxidadas (quinóides), a sua fórmula básica é representada na Figura 6<sup>[35]</sup>.

Figura 6. Esquema da polianilina em diferentes estados de oxidação forma reduzida "y" e oxidada "1-y".



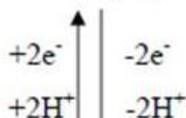
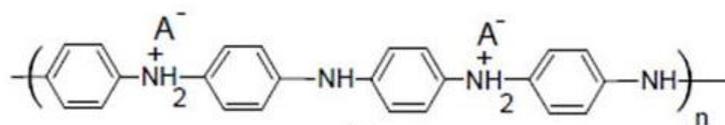
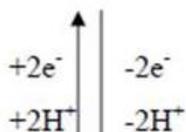
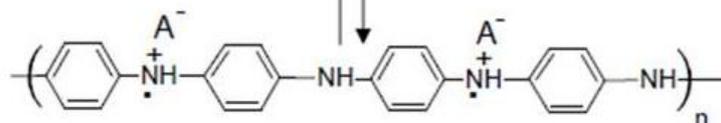
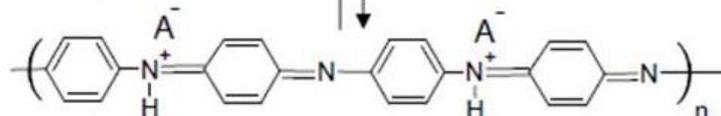
Fonte: Masdarolomoor (com adaptações) 2014<sup>[35]</sup>.

A PANI têm diferentes estados de oxidação e são comumente diferenciadas na literatura<sup>[21, 35]</sup>, sendo denominadas de: base leucoesmeraldina (y=1) (BL) de tonalidade amarela; base pernigranilina (y=0) (BP), que apresenta cor violeta e a base esmeraldina (y=0,5) (BE), que possui a cor azul<sup>[21]</sup>.

A base esmeraldina (BE) é considerada como a melhor forma da PANI devido sua elevada condutividade em temperatura ambiente, além disso, a base esmeraldina pode ser dopada numa reação não redox em meio ácido, o que resulta em um sal de esmeraldina (SE). Por outro lado, a base esmeraldina (BE) é facilmente oxidada enquanto que a base pernigranilina (BP) é degradada com facilidade<sup>[21,35]</sup>.

Conforme Syed<sup>[34]</sup>, além da forma bipolarônica da Figura 6, outra estrutura polarônica é proposta para PANI envolvendo equilíbrios redox como são observados na Figura 7.

Figura 7. Reações redox entre as formas da PANI.

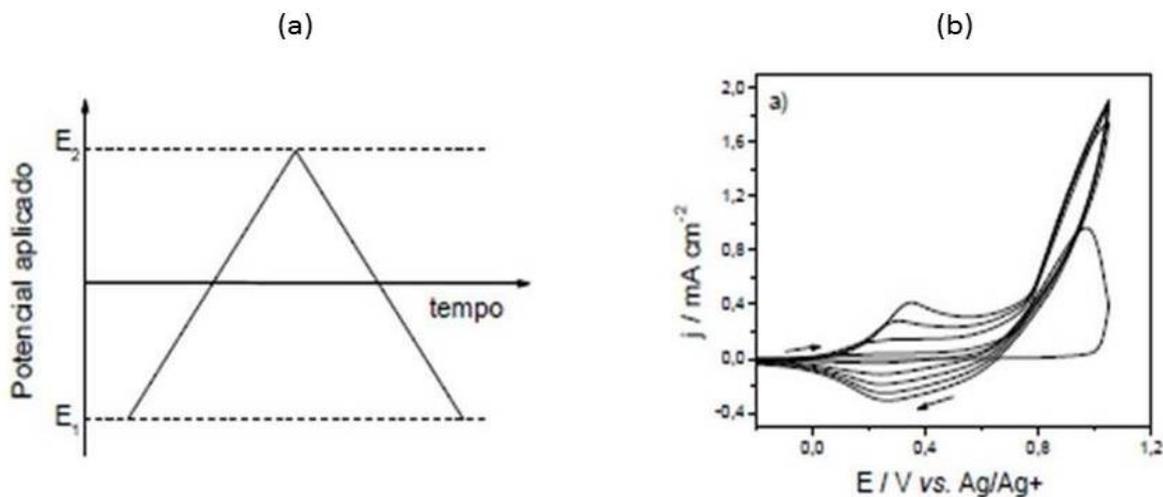
**Sal de Leucoesmeraldina (SL)****1ª Par redox****Sal de Esmeraldina (SE)****2ª Par redox****Sal de Pernigranilina (SP)**Fonte: Masdarolomoor (com adaptações) 2014 <sup>[35]</sup>.**2.7 Síntese Eletroquímica da Polianilina**

A polianilina pode ser obtida tanto por oxidação química como eletroquímica da anilina em uma solução ácida. Na polimerização eletroquímica, também, denominada de galvânica, pode ser efetuada empregando-se em três modos, que envolvendo a aplicação de: (i) uma corrente variável e tensão (potenciodinâmica), (ii) uma corrente constante (galvanostática) e (iii) tensão constante (potenciostático) em uma solução aquosa de anilina <sup>[21, 36]</sup>.

O método potenciodinâmico baseia-se na aplicação da técnica de voltametria cíclica, a qual consiste em uma varredura de potencial com a variação de forma linear a partir de um potencial inicial ( $E_1$ ) até atingir o potencial final desejado ( $E_2$ ) com uma velocidade constante. Então, a direção da varredura é invertida e o potencial volta ao seu valor inicial ( $E_1$ ), conforme podemos observar Figura 8a. Como resposta, a técnica de voltametria cíclica registra um voltamograma, curva de corrente em função do

potencial. Essa curva é obtida a uma velocidade de varredura determinada Figura 8b [36, 37].

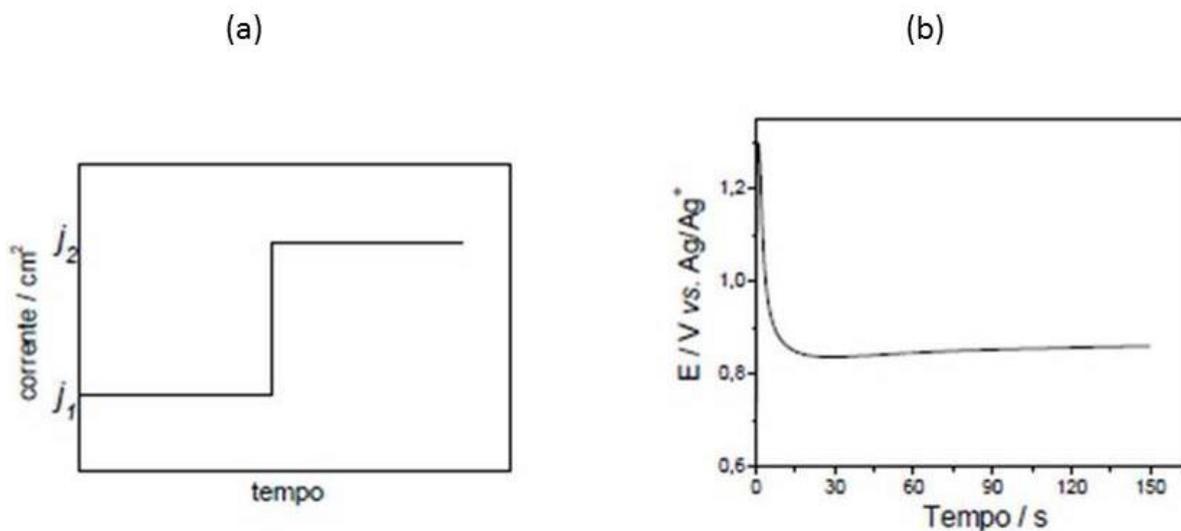
Figura 8. Técnica Potenciodinâmica: (a) Perturbação aplicada e (b) resposta obtida.



Fonte: Skoog et al., 2013 [36].

Na deposição galvanostática, a técnica empregada é a cronopotenciometria, que consiste em aplicar uma densidade de corrente e medir o potencial entre os eletrodos de trabalho (ET) e referência (ER) (Figura 9a). A resposta é dada em um gráfico de potencial em função do tempo (Figura 9b) [36, 37].

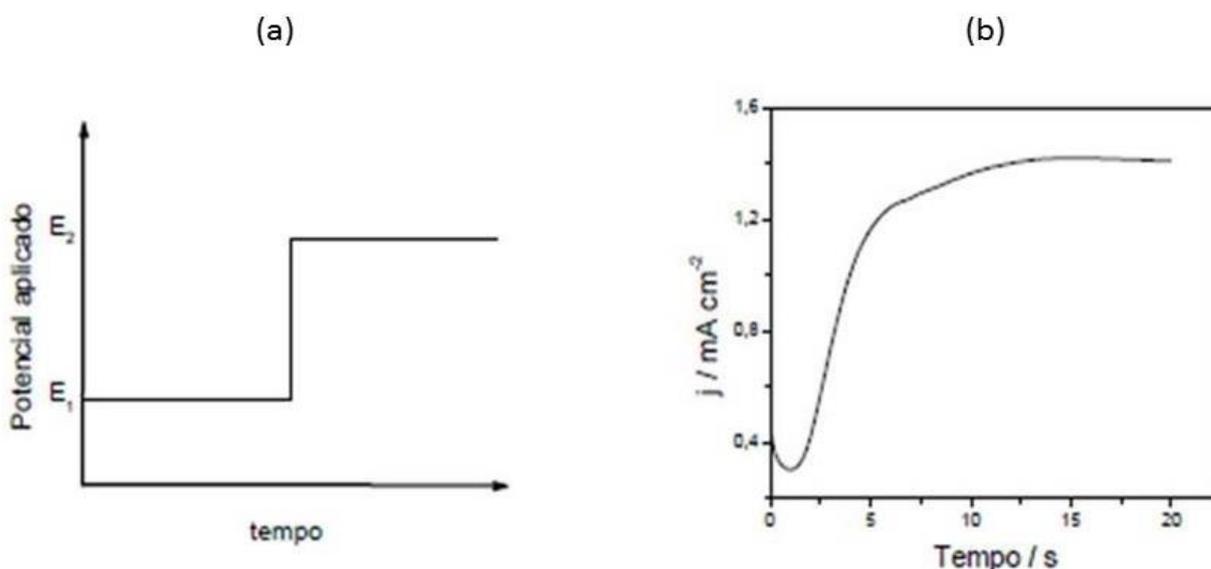
Figura 9. Técnica Galvanostática: Perturbação aplicada (a) e resposta obtida (b).



Fonte: Skoog et al., 2013 [36].

No método potenciostático, a técnica é baseada na cronoamperometria, que consiste em aplicar um potencial no eletrodo de trabalho em função do tempo (Figura 10a). Como resposta ao estímulo, é gerado um gráfico da corrente em função do tempo (Figura 10b), onde a carga envolvida no processo é calculada através da curva que é gerada [38,39].

Figura 10. Técnica Potenciostática: Perturbação aplicada (a) e resposta obtida (b).



Fonte: Skotheim e Reynolds, 2013 (com adaptações) [39].

Para realizar a eletrodeposição utilizando qualquer uma das técnicas descritas, é necessário montar um conjunto de eletrodos. Estes eletrodos são conhecidos como: contra eletrodo (CE), eletrodo de referência (ER) e um eletrodo de trabalho (ET) [36].

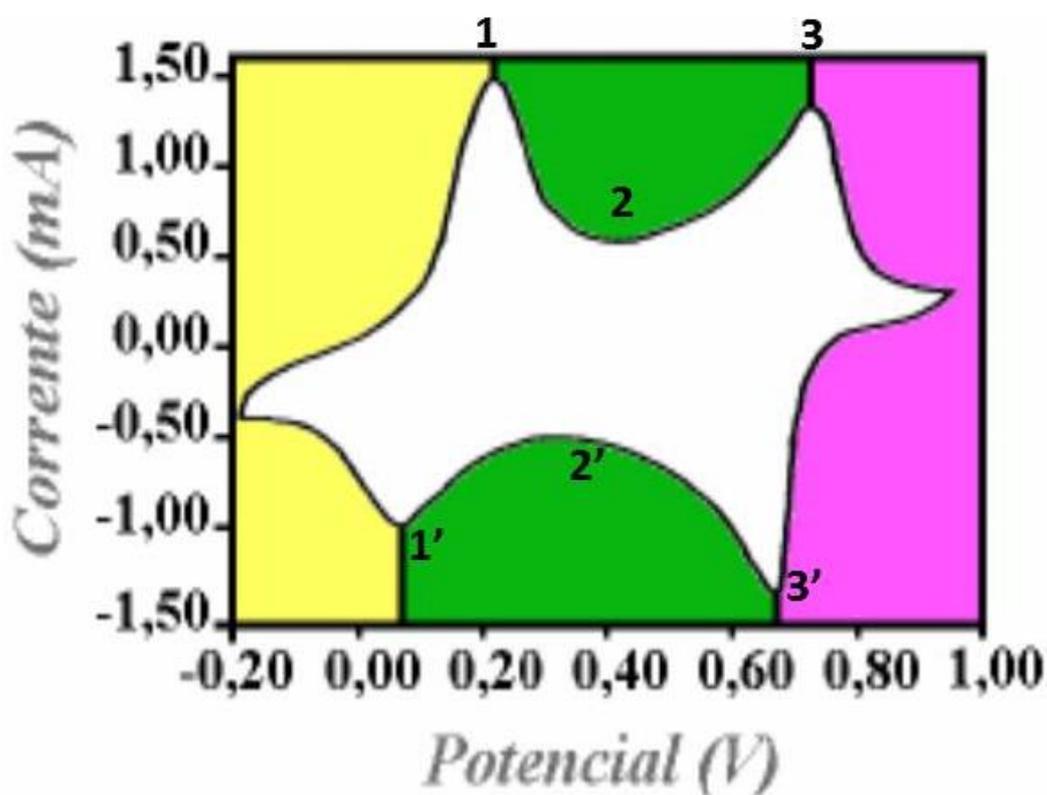
A síntese eletroquímica dos polímeros possui várias vantagens comparando-a com o método químico, pois não necessita de agente oxidante e catalisador, há uma maior facilidade de caracterização por técnicas espectroscópicas e o material obtido é em forma de filmes [39].

As condições de síntese influenciam nas características estruturais, morfológicas e nas suas propriedades. Um eletrólito ácido tem várias funções, tais como: proporcionar um pH baixo o suficiente de modo a ajudar a solubilizar o monômero de anilina em meio aquoso e evitar a ramificação de produtos indesejados, sendo o produto, o sal de esmeraldina (SE) [35,36].

Há vários estudos realizados para investigar o comportamento eletroquímico da polianilina e seus derivados em função dos estados de oxidação e de sua protonação. Este tipo de estudo se faz, em geral, pela técnica de voltametria cíclica de onde é possível obter: o seu comportamento, desempenho e as respostas eletroquímicas do filme depositado sobre o eletrodo <sup>[22, 34, 40]</sup>.

Para se ter um melhor entendimento dos estados de oxidação da polianilina é possível observar, no voltamograma da (Figura 11), os picos redox característicos da PANI que ocorrem em seus devidos potenciais.

Figura 11. Voltamograma da polianilina em solução de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ .



Fonte: Santos, 2013 (com adaptações) <sup>[41]</sup>.

A faixa de potencial, entre 0,0 a aproximadamente 0,2 V, corresponde ao primeiro estado de oxidação que é da base leucoesmeraldina para a esmeraldina, os picos característicos estão identificados pelos números 1 e 1' <sup>[21, 41]</sup>.

O potencial de aproximadamente 0,4 V, representa a formação de produtos intermediários que são a quinona e a hidroquinona. Esse par redox faz com que ocorra

efeitos de degradação que se incorporam no polímero. Os aspectos característicos desse estado estão assinalados por 2 e 2' [21, 41].

O segundo estado de oxidação da polianilina acontece a partir de 0,65V. Neste, potencial a PANI sofre a oxirredução mudando de base esmeraldina para a base pernigranilina, os picos correspondentes são 3 e 3' [21, 41].

## 2.8 Estudos da Polianilina para Dispositivos de Armazenamento de Energia

A PANI é objeto de estudos para várias aplicações, entre eles, o uso em supercapacitores. A seguir, será apresentada uma revisão de trabalhos em que a polianilina foi utilizada para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Shikh et al., (2012) [42], realizaram o trabalho da PANI visando aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. O polímero foi obtido pela síntese química. Para as análises eletroquímicas foi formado um filme em substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e como eletrólito foi usado 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de sulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Neste trabalho, os autores obtiveram uma capacitância de 226 F.g<sup>-1</sup>.

Sawangphruk e Kaewsongpol (2012) [43], trabalharam com a deposição da PANI com incorporação da prata (Ag). No procedimento experimental para eletrodeposição da polianilina, o método utilizado foi potenciostático e substrato empregado foi um bastão de carbono vítreo em solução de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de anilina com 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e como eletrólito usou-se 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Através das análises eletroquímicas, alcançou-se uma capacitância de 420 F.g<sup>-1</sup> em corrente de carga-descarga de 2,5 A.g<sup>-1</sup>.

Ghenaatian et al., (2012) [44], tiveram como objeto de estudo a performance do supercapacitor híbrido de PANI e PPy. A síntese deste dispositivo ocorreu pelo método potenciostático, sendo que primeiramente, foi sintetizado a PANI usando 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de anilina com solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ácido aminobenzoico e 1 mol.L<sup>-1</sup> ácido clorídrico HCl em placa de óxido de grafeno a um potencial de 0,8 V. O PPy também foi sintetizado com o mesmo potencial mencionado anteriormente sobre a PANI formada. Para esta eletrodeposição, foram utilizados 0,05 mol.L<sup>-1</sup> de pirrol junto a mistura de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>) e 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de fosfato de sódio. Os ensaios eletroquímicos foram feitos usando 1 mol.L<sup>-1</sup> de cloreto de potássio KCl como eletrólito e obtendo a capacitância de 97 F.g<sup>-1</sup> a corrente de 5 mA.g<sup>-1</sup>.

No estudo realizado por Xin et al., (2015) <sup>[45]</sup>, foram feitas a síntese e caracterização da polianilina pelo método potenciostático para aplicação em supercapacitores. Com o objetivo de obter a polianilina, o material de estudo partiu de uma solução de anilina  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , sendo aplicado um potencial de  $1,0 \text{ V}$  e como substrato foi usado uma folha de grafite. A solução usada como eletrólito e para as análises eletroquímicas foi o  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Neste trabalho, foram feitas análises morfológicas, estruturais e eletroquímicas. A capacitância específica alcançada foi de  $491 \text{ F.g}^{-1}$  a corrente de carga-descarga de  $5 \text{ A.g}^{-1}$ .

Bian et al., (2012) <sup>[46]</sup>, estudaram a PANI para aplicação em supercapacitores. A PANI foi obtida de maneira galvanostática, sendo usado um tecido de carbono ativado como substrato. A síntese foi efetuada com solução contendo:  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de anilina a  $1,0 \text{ V}$ . O eletrólito usado foi  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Através das análises eletroquímicas, foi obtida uma capacitância de  $408 \text{ F.g}^{-1}$  sendo utilizada a carga-descarga de  $1 \text{ A.g}^{-1}$ .

No trabalho realizado por Tran et al., 2015 <sup>[47]</sup>, obtiveram pela eletrodeposição potenciostática a polianilina depositada em bastão de carbono poroso para aplicação em supercapacitores. As sínteses eletroquímicas foram realizadas em solução de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de anilina com o potencial de  $0,8 \text{ V}$ . O eletrólito usado foi  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nas análises eletroquímicas. Esse estudo obteve uma capacitância de  $366 \text{ F.g}^{-1}$  usando a corrente de carga-descarga de  $10 \text{ A.g}^{-1}$ .

Inamdar et al., (2011) <sup>[48]</sup>, estudaram a PANI depositada pelo método potenciostático. A síntese eletroquímica foi realizada com solução composta de  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de anilina para a formar o filme em substrato de óxido de índio dopado com estanho (ITO). O potencial utilizado foi de  $0,75 \text{ V}$  e empregou-se o eletrólito com solução de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Neste trabalho, os autores realizaram a caracterização eletroquímica e obtiveram a capacitância de  $473 \text{ F.g}^{-1}$  a corrente de carga-descarga a  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Yu et al., (2015) <sup>[49]</sup>, sintetizaram a PANI por eletrodeposição galvanostática. A síntese do polímero foi feita em solução de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de anilina suportada em bastão de carbono. Usou-se como eletrólito a solução de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$ . Neste trabalho, os autores obtiveram respostas eletroquímicas alcançando a capacitância de  $751,3 \text{ F.g}^{-1}$  em corrente de carga-descarga de  $1 \text{ A.g}^{-1}$ .

Zhang et al., (2013) <sup>[50]</sup>, estudaram a síntese da polianilina. O material foi sintetizado em placa de titânio pela técnica potenciostática. A solução utilizada foi de

0,5 mol.L<sup>-1</sup> de anilina com uma mistura de 0,25 mol.L<sup>-1</sup> cloreto de potássio (KCl) e 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) a um potencial de 0,75 V. As análises eletroquímicas foram realizadas usando 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito e obteve-se a capacitância de 882 F.g<sup>-1</sup> usando a corrente de carga-descarga de 7 A.g<sup>-1</sup>.

Yang et al., 2013<sup>[51]</sup>, fizeram a síntese da PANI suportadas em nanofibras de carbono ativado para serem usadas como dispositivos de armazenamento de energia. Nas condições experimentais utilizou-se: 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de anilina e 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a obtenção do filme. O eletrólito aplicado nas medidas foi 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Neste trabalho, os autores obtiveram uma capacitância de 765 F.g<sup>-1</sup> a corrente de carga-descarga de 1 A.g<sup>-1</sup>.

Pela síntese eletroquímica, Chandrasoma et al., (2012)<sup>[52]</sup>, estudaram a PANI obtida pela técnica galvanostática para o uso em dispositivo de armazenamento de energia. Neste trabalho, na eletrodeposição empregou-se um substrato de carbono suportada em alumínio. As condições do experimento foram realizadas com 0,45 mol.L<sup>-1</sup> de anilina e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de ácido canforsulfônico (ACS) em potencial de 0,75 V. Para as análises eletroquímicas, utilizou-se com eletrólito uma mistura no volume de 1:1 de carbonato de propileno e acetonitrila com 0,5 M de LiClO<sub>4</sub>. As medidas obtidas alcançaram a capacitância de 133 mAh.g<sup>-1</sup>.

O trabalho realizado por Li et al., (2013)<sup>[53]</sup>, estuda a síntese da polianilina. A PANI foi sintetizada pela técnica potenciostática usando placa de carbono vítreo para a formação do filme, a um potencial de 0,75 V em solução contendo 0,3 mol.L<sup>-1</sup> de anilina e 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As análises eletroquímicas foram realizadas com 1 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e obteve-se a capacitância de 719 F.g<sup>-1</sup> submetida a corrente de carga-descarga de 1 A.g<sup>-1</sup>.

Por meio da eletrodeposição Patil et al., (2015)<sup>[54]</sup>, obtiveram um material de PANI para aplicação em supercapacitores, através do modo galvanostático. Neste estudo, a síntese foi realizada com solução de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de anilina e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O substrato empregado foi uma placa de aço inox e usou-se a solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito. Foram realizados ensaios morfológicos, estruturais e neste trabalho os autores, obtiveram a capacitância de 581 F.g<sup>-1</sup> a corrente de carga-descarga de 1 mA.cm<sup>-2</sup>.

Kaewsongpol et al., (2015)<sup>[55]</sup>, estudaram a performance da PANI para aplicação em supercapacitores. A formação dos filmes ocorreu pela técnica potenciostática. Sendo usados substratos funcionalizados e não funcionalizados de papel

carbono. As condições de sínteses usadas nestes trabalho foi a um potencial de 0,9 V com soluções de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de anilina com a mistura de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de ácido nítrico HNO<sub>3</sub> e 0,5 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Foram realizados ensaios: morfológicos, estruturais e eletroquímicos. Para estes testes, foram utilizados o eletrólito de 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alcançando uma capacitância de 704 mF.cm<sup>-2</sup> a corrente de carga-descarga de 1 mA.cm<sup>-2</sup>.

## 2.9 Técnicas Eletroquímicas

### 2.9.1 Voltametria Cíclica (VC)

Conforme, Bagostsky <sup>[8]</sup> e Conway <sup>[14]</sup>, a técnica de voltametria cíclica (VC) consiste em verificar a resposta do eletrodo em função da variação de potencial imposta entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Os valores obtidos da diferença de potencial são comparados com relação a um terceiro eletrodo chamado de referência. A técnica consiste em impor degraus simétricos de potenciais constantes em toda a varredura.

Speiser <sup>[56]</sup> descreve que, além disso, a VC permite a obtenção de informações qualitativas, quantitativas sobre a cinética, polarização, carregamento da dupla camada, reversibilidade sobre o eletrodo de trabalho. É uma técnica relativamente simples, porém muito versátil para verificar o comportamento eletroquímico dos materiais em diversos aspectos e ramo de aplicações, a exemplo de: mecanismos de reação, reações catalíticas, corrosão de materiais <sup>[37]</sup>.

E através dos comportamentos eletroquímicos que são observados é possível a realização dos cálculos das propriedades eletroquímicas por voltametria cíclica e carga-descarga.

Para mensurar a capacitância específica ( $C_e$ ) por voltametria cíclica (VC) os parâmetros obtidos são feitos pela Equação 02 <sup>[14]</sup>:

$$C_e = \frac{\Delta Q}{\Delta U.m} \quad \text{Equação 02}$$

Onde:

$\Delta Q \rightarrow$  Variação de Carga;

$\Delta U \rightarrow$  Variação de Potencial (V);

$m \rightarrow$  Massa do Eletrodo (g).

A capacitância específica ( $C_e$ ) por carga-descarga (CD) é demonstrada pela Equação 03 <sup>[14]</sup>;

$$C_e = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta U \cdot m} \quad \text{Equação 03}$$

Onde:

$I \rightarrow$  Corrente (A);

$\Delta t \rightarrow$  Tempo de Descarga (s);

$\Delta U \rightarrow$  Variação de Potencial (V);

$m \rightarrow$  Massa do Eletrodo (g).

A energia específica ( $E_e$ ) do material, também é calculada pela Equação 04 <sup>[17]</sup>;

$$E_e = \frac{I \cdot \Delta U \cdot t_d}{2 \cdot m} \quad \text{Equação 04}$$

Onde:

$I \rightarrow$  Corrente (A);

$\Delta U \rightarrow$  Variação de Potencial (V);

$t_d \rightarrow$  Tempo de Descarga (s);

$m \rightarrow$  Massa do Eletrodo (g).

A potência específica ( $P_e$ ) é determinada a partir da energia específica pela Equação 05 <sup>[17]</sup>;

$$P_e = \frac{E_e}{t_d} \quad \text{Equação 05}$$

Onde:

$E_e \rightarrow$  Energia Específica (s);

$t_d \rightarrow$  Tempo de Descarga (g).

### 2.9.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é utilizada para caracterização elétrica de um sistema e é amplamente empregada, pois fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução de um determinado sistema, sendo estas informações de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica <sup>[57]</sup>.

O estudo das reações na interface eletroquímica abrangem tópicos, a exemplo disso, podem-se citar: a natureza da interface eletrodo/solução, termodinâmica e cinética de reações de eletrodo, bem como efeitos do transporte de massa. Esses fenômenos podem ser adequadamente caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica <sup>[58]</sup>.

Carvalho et al.,<sup>[57]</sup> e Lasia <sup>[58]</sup>, relatam que esta técnica tem sido extensamente utilizada, pois é uma ferramenta em diversos ramos de pesquisa, como por exemplo: no estudo do transporte eletrônico em dispositivos semicondutores, estudos de corrosão, baterias, galvanoplastia e eletrossíntese orgânica.

De acordo com Conway <sup>[14, 58]</sup>, os resultados são mensurados em resistência da solução que são encontrados nas interseções das curvas nas regiões de mais alta frequência com o eixo real (eixo-Z'). Os valores para resistência de transferência de carga devido aos processos redox na superfície do eletrodo podem ser estimados pelo diâmetro do semicírculo do espectro de impedância na região de alta frequência.

Conforme, Conway <sup>[14, 57]</sup>, pode-se avaliar ainda, a partir da inclinação da linha reta do espectro na região de baixa frequência, a resistência difusiva, que representa a difusão dos íons OH<sup>-</sup> nos poros do eletrodo. Se a inclinação for próxima de 90° com o eixo real, o processo capacitivo não é controlado pela difusão, e se for próximo de 45° (difusão semi-infinita de Wanburg) o processo capacitivo é controlado por difusão.

Para um eletrodo sofrendo uma perturbação de um potencial alternado senoidal,  $E = E(t)$ , a impedância  $Z(\omega)$  <sup>[14]</sup>, pode se definida de acordo com a Equação 06:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \quad \text{Equação 06}$$

onde  $E(t)$  e  $I(t)$ , são, no geral, a perturbação e a resposta do sistema em função do tempo <sup>[14]</sup>, descritas de acordo com as Equações 07 e 08 <sup>[14]</sup>;

$$E(t) = E_0 \text{sen} \omega t \quad \text{Equação 07}$$

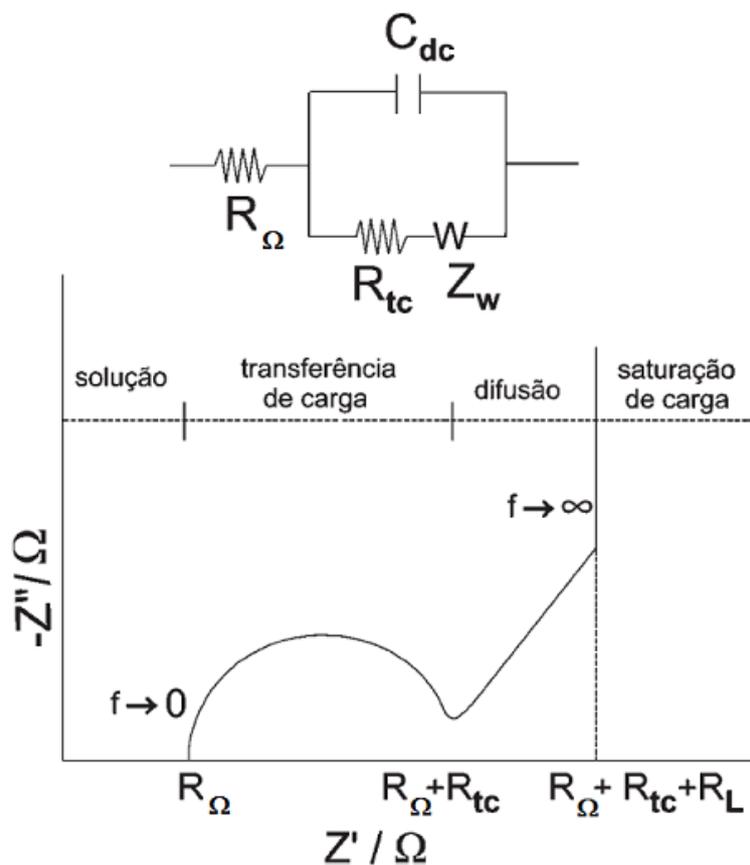
$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad \text{Equação 08}$$

onde  $\omega$  é a frequência angular ( $\text{rad s}^{-1}$ ) e  $\theta$  é o ângulo de fase entre  $E(t)$  e  $I(t)$ .

O diagrama é a forma mais utilizado para representar os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica é o gráfico de Nyquist, onde é possível observar valores da parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) em função dos valores da parte real ( $Z'$ ) <sup>[14, 57]</sup>.

Quando os experimentos são feitos em uma ampla faixa de frequência, há a possibilidade de separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, onde se distingue os processos controlados pela cinética das reações redox, em regiões de alta frequência ( $\omega \geq 10000 \text{ Hz}$ ), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixa frequência ( $\omega \geq 0,1 \text{ Hz}$ ), como é mostrado na Figura 12 <sup>[57,58]</sup>.

Figura 12. Circuito do tipo Randles e o respectivo diagrama de Nyquist.



Fonte: Carvalho 2006 <sup>[57]</sup>.

Fazendo a análise da Figura 12, pode-se observar que na região de alta frequência, o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de semicírculo de onde se podem calcular os valores de resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) e a resistência ôhmica ( $R_{\Omega}$ ) <sup>[58]</sup>.

A  $R_{\Omega}$  é a resistência do eletrólito + eletrodo e pode ser obtida pela primeira intersecção do semicírculo com o eixo real. Na segunda intersecção do semicírculo com o eixo real, encontra-se o valor de  $R_{\Omega} + R_{tc}$  é a resistência de transferência de carga associada à interface do eletrodo/eletrólito <sup>[57, 58]</sup>.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Estudar a síntese da polianilina (PANI) pela técnica de eletrodeposição a fim de realizar a sua aplicação em supercapacitores.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Investigar a síntese da Polianilina pelo método de eletrodeposição.
- Realizar a caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Realizar a caracterização eletroquímica do material, aplicando a técnica de Voltametria Cíclica (VC) e Testes Galvanostáticos de Carga-Descarga (CD) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).
- Estudar a aplicação do material obtido em capacitores eletroquímicos.

## 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Lista de Reagentes

Na Tabela 1 estão listados os reagentes que foram utilizados.

Tabela 1. Descrição dos reagentes.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante	Pureza
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec	99,0%
Anilina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	99,5 %
Etanol P.A	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Sigma Aldrich	99,8%

### 4.2 Limpeza dos Eletrodos

Os substratos usados como eletrodos de trabalho foram de aço inox 304 com dimensões (1 x 0,5 cm<sup>2</sup>). A limpeza dos substratos consistiu em uma lavagem com etanol P.A em um banho ultrassônico da marca Quimis, por 15 min. Em seguida, realizou-se um ataque físico, por jateador de areia marca EDG equipamentos, com a finalidade de melhorar a aderência para eletrodeposição do material. Em seguida, foi realizado um novo tratamento em solução de etanol P.A no banho ultrassônico por 15 min e por fim os eletrodos foram lavados com água Milli-Q e secados em estufa à 105°C por 12 horas.

### 4.3 Síntese da Polianilina

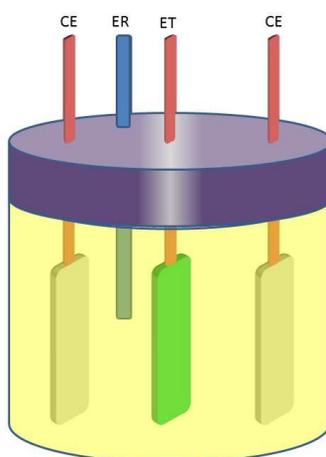
Neste trabalho, adotou-se um sistema eletroquímico com quatro eletrodos, sendo: a placa de (aço inox 304) como eletrodo de trabalho (ET), o qual ocorreu formação do filme; para o eletrodo de referência (ER) utilizou-se o prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) saturado com KCl, para mensurar os potenciais e dois contras eletrodos (CE) de platina com a finalidade de concentrar melhor as cargas de elétrons nas faces da superfície onde se formou o filme polimérico.

Após a etapa de preparação dos eletrodos, os mesmos foram submetidos à técnica de eletrodeposição (cronoamperimetria) em um potencial de 0,70 V (700 mV),

versus Ag/AgCl, este potencial foi usado para formação da PANI no seu estado de oxidação da esmeraldina.

As eletrossínteses ocorreram em uma célula eletroquímica, conectadas no potenciostato AutoLab modelo PGSTAT302N. Na Figura 13 a célula eletroquímica com quatro eletrodos.

Figura 13. Esquema da célula eletroquímica usada no trabalho. CE: contra eletrodo; ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho.



Fonte: Próprio autor.

Foram investigados diferentes tempos de eletrodeposições e diferentes proporções de concentrações de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e o monômero de anilina, conforme demonstrado pela Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros para formações dos filmes poliméricos.

<b>Parâmetros para Formações dos Filmes Poliméricos</b>						
<b>Eletrodos</b>	<b>Concentrações (mol.L<sup>-1</sup>)</b>		<b>Proporções</b>	<b>Tempo (s)</b>	<b>Carga (Coulomb)</b>	<b>Massa (mg)</b>
	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>Anilina</b>				
<b>1</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>1:1</b>	<b>900</b>	<b>3,21</b>	<b>6,17</b>
<b>2</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>		<b>1800</b>	<b>4,60</b>	<b>8,87</b>
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>0,5</b>	<b>2:1</b>	<b>900</b>	<b>0,97</b>	<b>1,87</b>
<b>4</b>	<b>1</b>	<b>0,5</b>		<b>1800</b>	<b>3,83</b>	<b>7,39</b>
<b>5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,1</b>	<b>5:1</b>	<b>900</b>	<b>0,21</b>	<b>0,39</b>
<b>6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,1</b>		<b>1800</b>	<b>0,55</b>	<b>1,05</b>
<b>7</b>	<b>1</b>	<b>0,1</b>	<b>10:1</b>	<b>900</b>	<b>0,27</b>	<b>0,52</b>
<b>8</b>	<b>1</b>	<b>0,1</b>		<b>1800</b>	<b>0,52</b>	<b>1,01</b>

As massas obtidas com foram calculadas pela seguinte Equação 09;

$$M = \frac{E.i.t}{96500 C_0} \quad \text{Equação 09}$$

Onde:

M → Massa (g);

i → Corrente (A);

t → Tempo (s);

96500 C<sub>0</sub> → Constante de Faraday (C).

### 4.3 Técnicas de Caracterização

#### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram submetidas à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), aparelho da marca Zeiss (DSM-940A), a fim de obterem informações sobre a morfologia dos eletrodos com o filme de polianilina.

Nesta técnica, a região da amostra a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons, resultando desta interação uma série de radiações emitidas pela superfície da amostra, entre outras, elétrons secundários e retroespalhados. O MEV é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de objetos sólidos, fornecendo rapidamente, informações sobre a morfologia <sup>[59]</sup>.

#### 4.3.2 Caracterização Eletroquímica da PANI

A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab (PGSTAT 302N) em uma célula convencional de compartimento único para quatro eletrodos, sendo dois contra eletrodo de platina, o eletrodo de referência (Ag/AgCl/saturado KCl) e o eletrodo de trabalho preparado. Empregou-se a solução de 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que foi utilizado como eletrólito em todos os experimentos. As técnicas eletroquímicas empregadas nas avaliações dos eletrodos foram: voltametria cíclica, carga-descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica.

### **4.3.3 Voltametria Cíclica (VC)**

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em temperatura ambiente, em diferentes velocidades de varredura (200, 100, 50 e 25  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) nas faixas de potenciais de -0,20 a 0,70 V. Antes dos experimentos, as soluções foram desaeradas com nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) por 10 min.

### **4.3.4 Carga e Descarga**

Medidas de carga-descarga foram realizadas em temperatura ambiente em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1  $\text{mol L}^{-1}$ , utilizando densidades de corrente de 1, 3 e 5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , na faixa de potencial de -0,20 a 0,70 V, a mesma utilizada nos testes de voltametria cíclica. Antes dos experimentos, as soluções foram desaeradas com nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) por 10 min.

### **4.3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica foram conduzidos em um módulo analisador de resposta de frequência (FRA) acoplado ao Autolab. Após polarização de 300 s, os espectros foram obtidos no intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz onde, foi aplicada uma perturbação alternada de 10 mV de pico a pico. Os espectros foram coletados entre os potenciais de -0,20 a 0,70 V.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização Morfológica

O estudo morfológico dos diferentes eletrodos de PANI foi realizado por microscopia eletrônica de varredura. As proporções de sínteses em diferentes tempos como foi mostrado na Tabela 2 e expõem um crescimento progressivo do polímero ao longo do tempo na superfície dos eletrodos na Figura 14.

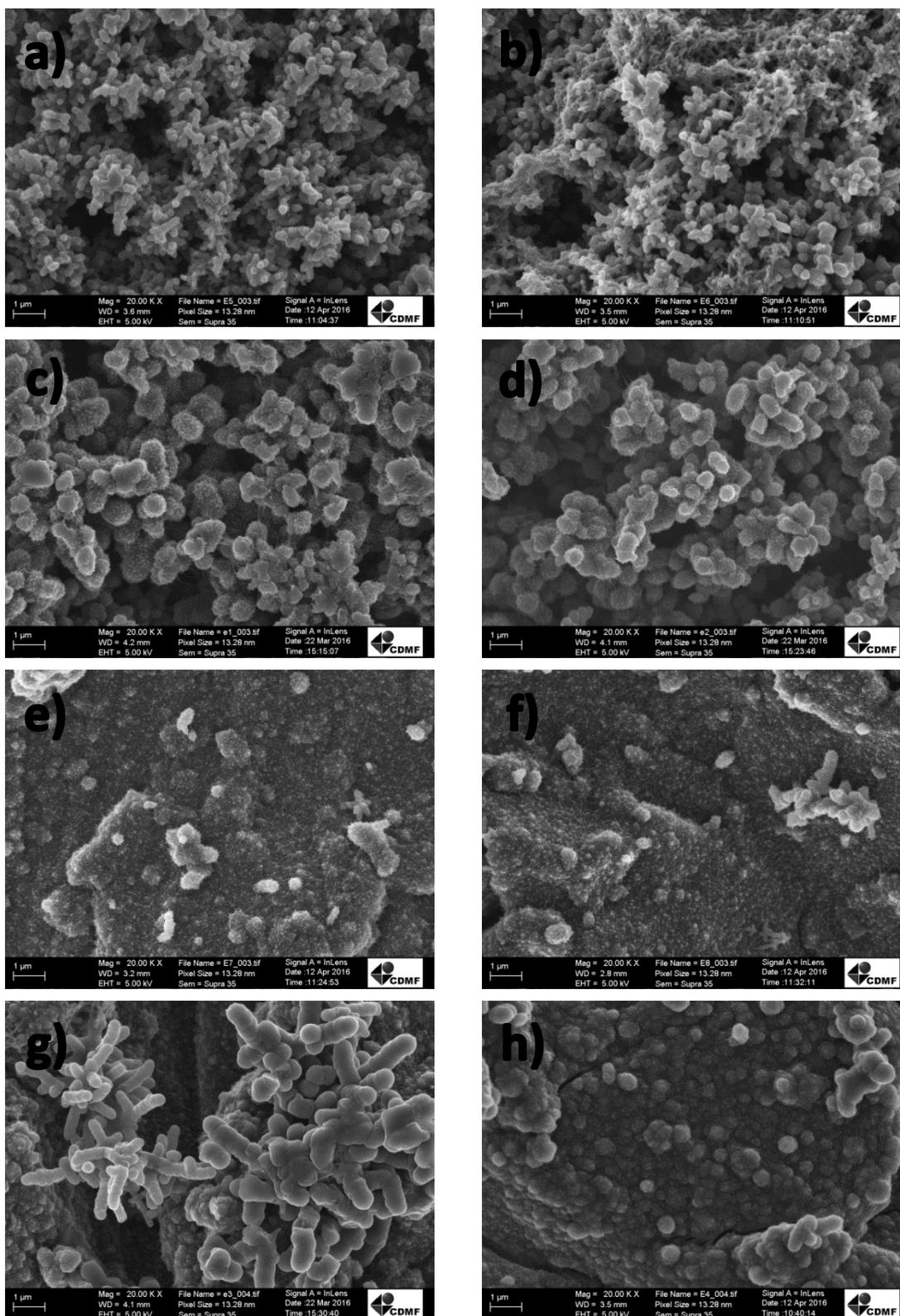
Liu et al.,<sup>[60]</sup> e Deshpande et al.,<sup>[61]</sup> relataram em seus trabalhos os efeitos dos tempos utilizados nas sínteses dos filmes de polianilina, onde apresentaram um crescimento progressivo do polímero na superfície do eletrodo. Mesmo em tempos menores de deposição verificou-se um recobrimento em toda área do substrato. Para as sínteses que ocorrem em tempos maiores a formação do polímero acontece no modo de aglomeração de cadeias poliméricas (empilhamentos), ocasionando um aumento na massa polimérica e conseqüentemente na sua espessura.

As imagens das amostras de PANI na proporção de 1:1 (0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5 mol L<sup>-1</sup> de Anilina), na Figura 14 a) em 900 segundos, foi observado a formação de uma estrutura com uma camada homogênea, fibrosa e porosa. Na micrografia b) em 1800 segundos, pode-se notar que houve a formação de uma camada muito mais densa e porosa, comparando-a com a condição da micrografia de menor tempo.

As micrografias na proporção de 2:1 (1,0 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5 mol L<sup>-1</sup> de Anilina), em tempos de 900 e 1800 segundos, estão dispostas na Figura 14 c e d), respectivamente. Na imagem c) o filme apresentou um formato poroso, com uma estrutura de bastões esféricos. Já a morfologia d) apresentou formato mais poroso, com uma camada mais esponjosa e um espaçamento maior que o comparando com o filme obtido com menor tempo de deposição.

As morfologias dos polímeros obtidos em 5:1 (0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Anilina), estão dispostas na Figura 14 e e f); em 900 segundos, pode-se averiguar que se obteve uma estrutura compacta de cadeias poliméricas fibrosas de espessura fina. Para a condição de síntese de 1800 segundos, também, ocorreu a formação de cadeias similar ao polímero sintetizado em menor tempo, contudo, observou-se que ocorreu um empilhamento dessas cadeias, devido ao seu tempo de síntese ser maior.

Figura 14. Micrografias obtidas pelo MEV em diferentes proporções e tempos a) 1:1 900 s; b) 1:1 1800 s; c) 2:1 900 s; d) 2:1 1800 s; e) 5:1 900 s; f) 5:1 1800 s; g) 10:1 900 s; h) 10:1 1800 s.



Para os eletrodos preparados na razão 10:1 (1,0 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Anilina), a imagem da Figura 14 g) 900 segundos, apresentaram uma formação de cadeias poliméricas em formas de nanobastões esféricos. Na imagem morfológica obtida em h) 1800 segundos, foi possível notar uma estrutura de placas compactas e uma aglomeração das cadeias poliméricas.

Neste trabalho, foi observado que os filmes obtidos em concentrações (razões) maiores de ácido homogeneizado com anilina não apresentaram camadas esponjosas densas e obtiveram porosidade baixa. Já, nas concentrações de ácido e anilina com razões próximas ou até mesmo, em proporções iguais, obtiveram-se filmes de polianilina com áreas esponjosas, densas e porosas.

Este comportamento na deposição polimérica está relacionado ao nível de protonação que há entre o ácido e o monômero, pois, as razões de ácido e monômero bem superiores acarretam em estiramentos das cadeias poliméricas. Contudo, o parâmetro de potencial escolhido para realizar a síntese, também irá ditar como este estiramento e a sua forma estrutural ocorrerão na sua formação do material. Estas considerações estão descritas nos estudos de Liu et al.,<sup>[60]</sup>, Deshpande et al.,<sup>[61]</sup>, Diaz e Logan<sup>[62]</sup>, Sazou et al.,<sup>[63]</sup> Peng et al.,<sup>[64]</sup>, Zhou et al.,<sup>[65]</sup> e Mohd et al.,<sup>[66]</sup>.

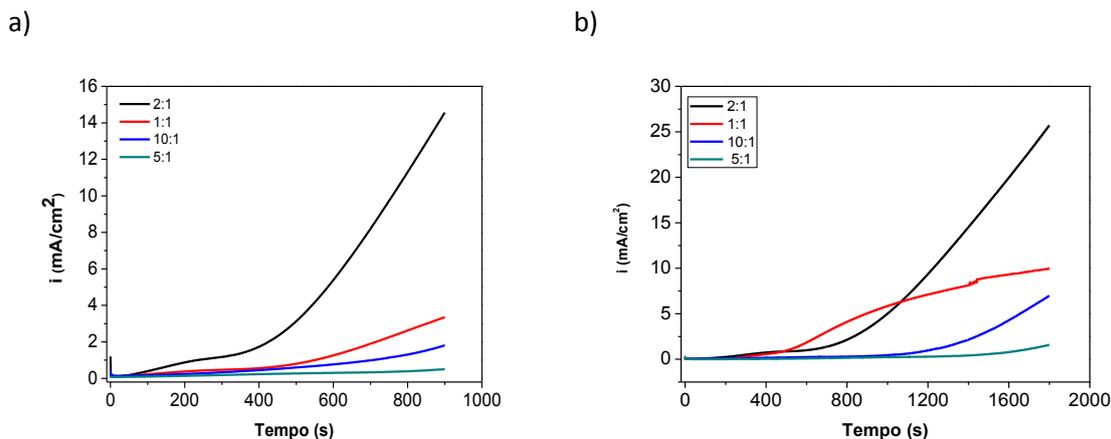
## **5.2 Estudos Eletroquímicos**

### **5.2.1 Cronopotenciometria**

De maneira geral, as curvas de crescimento de filmes apresentam formas características dos materiais no que se refere ao tempo e concentração que as mesmas foram sintetizadas.

Na Figura 15, podemos observar os tempos de deposições e concentrações em função de diferentes proporções de ácido com anilina que ocorreram nas sínteses. Conforme os comportamentos das curvas cronoamperométricas, foram possíveis observar diferenças nas inclinações das curvas que variam conforme a condição inicial de síntese. No início do processo, observou-se que houve um aumento de corrente, à medida que filme polimérico se formava, ocorria uma diminuição de intensidade da corrente em razão da condutividade do filme ser menor quando comparado aos eletrodos de aço inox.

Figura 15. Cronoamperogramas da Polianilina nas razões 1:1, 2:1, 5:1 e 10:1 a) 900 s; b) 1800 s.



Nos estudos feitos por Córdova et al.,<sup>[67]</sup>, Dinh et al.,<sup>[68]</sup> e Tsakova et al.,<sup>[69]</sup>, agrega-se um entendimento do efeito de formação da PANI, o seu crescimento se deve aos monômeros oxidados aderidos à superfície do eletrodo de trabalho através da adição sucessiva de monômeros (ou oligômeros) presentes na solução, ou pela precipitação de uma grande quantidade de espécies oligoméricas, previamente, formadas nas soluções.

Nestes trabalhos que foram mencionados, ainda há relatos que quanto maior o potencial aplicado para a formação do filme polimérico, maior será o acúmulo de carga, ocasionando assim a acentuação da curva do cronoamperograma. O acúmulo referido está diretamente relacionado à estabilidade do par iônico que é formado entre íons e ânions da anilina, durante a oxidação dos sítios ativos, para a formação do polímero.

Como é possível observar, na Figura 15 a e b) que as razões de 2:1 (1,0 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5 mol L<sup>-1</sup> de Anilina) e 1:1 (0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5 mol L<sup>-1</sup> Anilina) nos tempos de 900 e 1800 segundos, os cronoamperogramas são mais acentuados comparado-os às outras condições devido a esta estabilidade do par iônico ser melhor que as demais razões. Nestas condições, também foi observado um acúmulo de carga superior às outras condições que foram sintetizadas.

Essa estabilidade que foi mencionada anteriormente, estar relacionada a interação entre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o monômero altera a mobilidade iônica do sistema, ocasionando alterações no acúmulo de cargas e no comportamento do cronoamperograma na síntese do filme polimérico. Neste estudo, foi visto que as razões de 10:1 (1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Anilina) e 5:1 (0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Anilina) nos tempos de 900 e 1800 segundos obtive-se cargas menores

comparado-as com as outras condições já citadas anteriormente. Na literatura, os trabalhos realizados por Bade et al.,<sup>[70]</sup> e Mandic et al.,<sup>[71]</sup>, explicam que essa alteração está relacionada a força do ácido que compõem o sistema, visto que, quanto mais forte for o agente (ácido) dopante, maior será o acúmulo de cargas e maior a inclinação da curva cronoamperiométrica.

### 5.2.2 Estudo por Voltametria Cíclica os Filmes de PANI

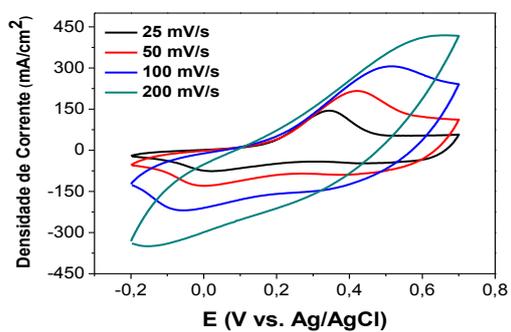
De maneira geral, os voltamogramas apresentam formas que são características dos materiais que apresentam processos faradaicos, ou seja, materiais que armazenam energia através de reações de oxidação e redução na superfície do eletrodo. Suas curvas são diferentes da forma retangular fechada dos materiais que armazenam energia através de processos não-faradaicos.

Os processos que acontecem com a polianilina são dois. Durante o primeiro, na região anódica, a qual representa as oxidações das cadeias poliméricas, ocorre a entrada de ânions, enquanto no segundo, na porção catódica, sucede-se a saída de ânions, causando a redução das cadeias do polímero. A região escolhida para o estudo voltamétrico foi a faixa de potencial de -0,2 a 0,70 V, que apresenta o perfil do par redox da leucoesmeraldina/esmeraldina. Nesta janela de potencial, também se verificou melhor comportamento capacitivo.

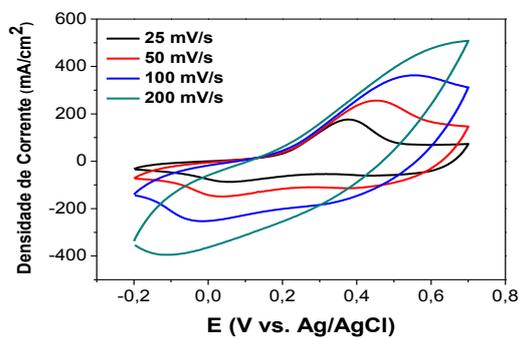
Pela Figura 16, foi possível observar que os picos anódicos apresentaram deslocamentos mais à direita. Em regiões catódicas, perceberam-se as movimentações reacionais para a esquerda. A ausência de simetria entre os processos também se deve à relaxação estrutural e variações estruturais do polímero. Essas observações são similares às encontradas na literatura nos trabalhos realizados por Xin et al.,<sup>[45]</sup>, Tran et al.,<sup>[47]</sup>, Sazou et al.,<sup>[63]</sup> Geniès et al.,<sup>[72]</sup>, Cui et. al.,<sup>[73]</sup>, Cui et al.,<sup>[74]</sup>, Obaid et al.,<sup>[75]</sup> e Zhang et al.,<sup>[76]</sup>.

Figura 16. Voltametria Cíclica em diferentes proporções e tempos a) 1:1 900 s; b) 1:1 1800 s; c) 2:1 900 s; d) 2:1 1800 s; e) 5:1 900 s; f) 5:1 1800 s; g) 10:1 900 s; h) 10:1 1800 s.

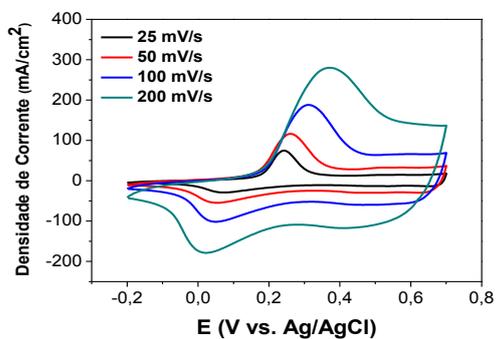
a)



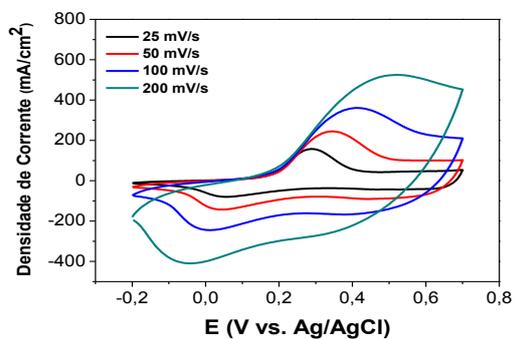
b)



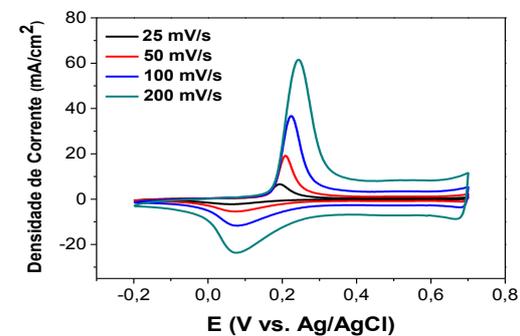
c)



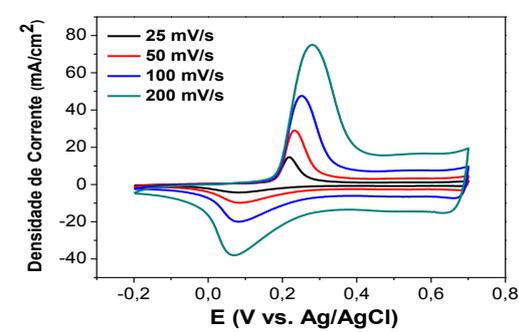
d)



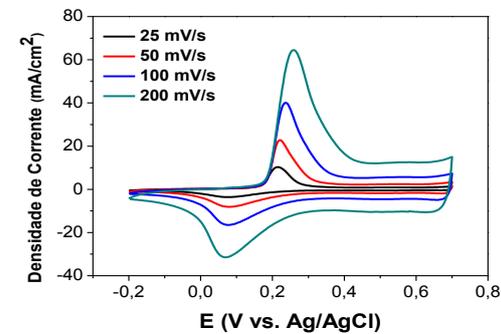
e)



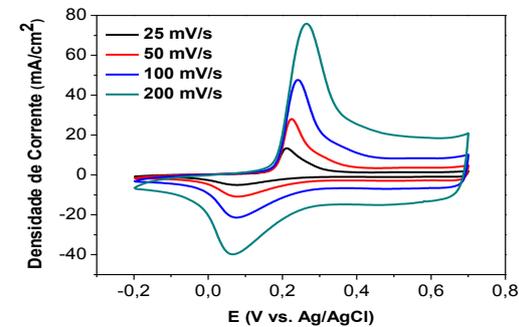
f)



g)



h)



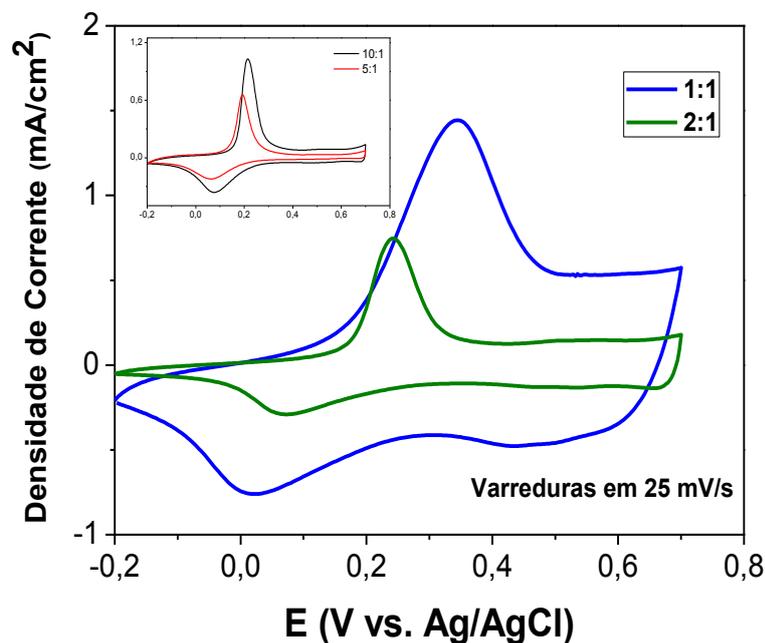
Estudos realizados por Sazou et al.,<sup>[63]</sup>, Geniès et al.,<sup>[72]</sup>, Cui et al.,<sup>[73]</sup>, Cui et al.,<sup>[74]</sup>, reportam que esses deslocamentos, nas reações de oxirredução, acontecem por dois motivos: as velocidades que são empregadas para a realização dos ensaios e o tipo de substrato que é utilizado. Em altas velocidades de varredura, não é possível a formação de todas as espécies dissociadas que compõe o sistema eletroquímico. Por outro lado, em baixas velocidades, há tempo suficiente para ocorrer às reações das espécies do conjunto eletroquímico. Com relação ao substrato empregado para formação do filme polimérico, o tipo utilizado determina se pode ou não haver deslocamentos dos picos das reações de oxirredução.

Os voltamogramas da Figura 16, nas proporções de 1:1 (1,0 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5 mol L<sup>-1</sup> de Anilina) e 1:1 (0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5 mol L<sup>-1</sup> de Anilina) nos tempos de sínteses em 900 e 1800 segundos, obtiveram deslocamentos nas regiões anódicas e catódicas, com sentidos de mais à direita e esquerda, respectivamente.

Esse comportamento dos deslocamentos das regiões anódicas e catódicas se configura numa reação eletródica quase reversível, cujo controle ocorre tanto pela etapa de transferência de massa como pela etapa de transferência de carga, nesse caso, a equação de Nernst é aproximadamente satisfeita<sup>[38]</sup>.

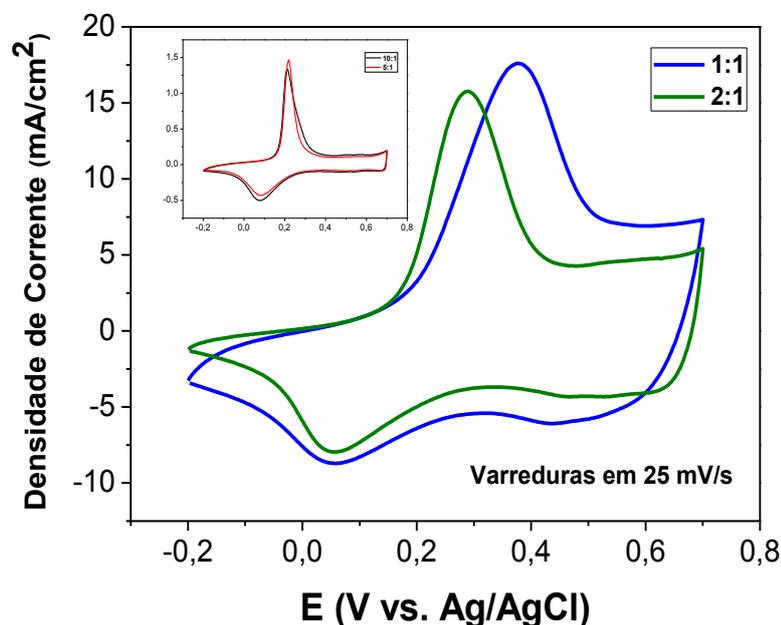
É possível notar que as correntes obtidas em velocidades de varreduras maiores, foram superiores que as correntes mensuradas em 25 mV/s, sendo que os resultados obtidos para a proporção de 2:1 (1,0 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 mol L<sup>-1</sup> Anilina) em 900 e 1800 segundos, foram de aproximadamente de 300 e 600 mA.cm<sup>-2</sup> em 200 mV/s. Já, na razão de 1:1 (0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 mol L<sup>-1</sup> Anilina) em 900 e 1800 s, os valores obtidos foram próximos de 400 e 500 mA.cm<sup>-2</sup>.

Nas Figuras 17 e 18, expõem-se os filmes obtidos em 900 e 1800 segundos, respectivamente, como também os voltamogramas obtidos na velocidade de 25 mV.s<sup>-1</sup> em todas as proporções que foram trabalhadas neste estudo.

Figura 17. Voltamograma em  $25\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dos filmes de Polianilina 900 segundos.

A Figura 17 mostra que, para os filmes poliméricos obtidos em 900 e 1800 segundos nas razões de 1:1 ( $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  e  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de Anilina) e 2:1 ( $1\text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de Anilina), são obtidos valores de correntes maiores nos picos anódicos. Nas sínteses ocorridas usando a proporção de 1:1 com aproximadamente  $1,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em 900 segundos e  $18\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  para 1800 segundos, tais comportamentos de diferentes correntes estão associados à quantidade em massa que o eletrodo obteve na sua síntese e as proporções que foram realizadas.

Figura 18. Voltamograma em 25mV.s<sup>-1</sup> dos filmes de Polianilina 1800 segundos.



Nas sínteses realizadas com proporções 5:1 (0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> Anilina) e 10:1 (1,0 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> Anilina), também ocorreu diferença entre os valores de correntes de 1,5 e 0,8 mA.cm<sup>-2</sup> das regiões anódicas no tempo de deposição de 900 segundos. Tal comportamento já foi mencionado anteriormente.

Já, para o tempo de 1800 segundos as reações anódicas das soluções de 5:1 (0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> Anilina) e 10:1 (1,0 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1 mol L<sup>-1</sup> Anilina), obtiveram uma superposição. Dessa forma, alcançaram uma corrente de 1 mA.cm<sup>-2</sup>.

No perfil voltamétrico corrente *versus* potencial, os processos de oxidação e de redução ocorrendo, realizados no eletrodo de trabalho, são representados por correntes de pico anódico (I<sub>pa</sub>) e catódico (I<sub>pc</sub>) [8,14].

Os altos sinais apresentados pelos picos de corrente podem representar uma maior sensibilidade e reprodutibilidade da célula eletroquímica. Outros parâmetros importantes considerados na voltametria cíclica são: os potenciais de pico anódico (E<sub>pa</sub>), catódico (E<sub>pc</sub>), a velocidade de varredura do potencial (v), potencial de meia onda (E<sub>1/2</sub>) e potencial de inversão (E<sub>λ</sub>) [8,14].

É comum um sistema ser reversível em baixas velocidades de varredura e irreversível ao aumentar a velocidade da análise. Nestes casos, o processo é denominado quase reversível e apresenta as seguintes características [8,14].

- a)  $\Delta E_p$  maior que 59 mV, aumentando gradativamente com o aumento da velocidade de varredura [8,14].
- b) A corrente  $I_p$  aumenta com a raiz quadrada da velocidade, mas não de forma proporcional [8,14].
- c)  $E_{pc}$  desloca-se negativamente com o aumento da velocidade de varredura [8,14].

Na Tabela 3, são apresentados os parâmetros extraídos da varredura de 25 mV.s<sup>-1</sup>

1.

Tabela 3. Parâmetros obtidos dos filmes de polianilina em 25 mV.s<sup>-1</sup>.

<b>Parâmetros da Velocidade de 25 mV.s<sup>-1</sup></b>									
<b>Proporções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Anilina em (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo de Deposição (s)</b>	<b>I<sub>a</sub></b>	<b>I<sub>c</sub></b>	<b>I<sub>a</sub>/I<sub>c</sub></b>	<b>E<sub>a</sub></b>	<b>E<sub>c</sub></b>	<b>E<sub>a</sub> - E<sub>c</sub></b>	<b>F.g<sup>-1</sup></b>	<b>mF.cm<sup>-2</sup></b>
<b>1:1</b>	<b>900</b>	<b>1,40</b>	<b>- 0,79</b>	<b>1,77</b>	<b>0,35</b>	<b>0,05</b>	<b>0,30</b>	<b>505</b>	<b>6248</b>
	<b>1800</b>	<b>17,60</b>	<b>-8,70</b>	<b>2,02</b>	<b>0,37</b>	<b>0,06</b>	<b>0,29</b>	<b>423</b>	<b>7515</b>
<b>2:1</b>	<b>900</b>	<b>0,75</b>	<b>-0,27</b>	<b>2,78</b>	<b>0,24</b>	<b>0,07</b>	<b>0,14</b>	<b>823</b>	<b>3087</b>
	<b>1800</b>	<b>15,70</b>	<b>-8,00</b>	<b>1,96</b>	<b>0,27</b>	<b>0,07</b>	<b>0,20</b>	<b>356</b>	<b>5266</b>
<b>5:1</b>	<b>900</b>	<b>0,65</b>	<b>-0,22</b>	<b>2,95</b>	<b>0,21</b>	<b>0,08</b>	<b>0,19</b>	<b>229</b>	<b>183</b>
	<b>1800</b>	<b>1,44</b>	<b>-0,42</b>	<b>3,43</b>	<b>0,23</b>	<b>0,08</b>	<b>0,17</b>	<b>192</b>	<b>408</b>
<b>10:1</b>	<b>900</b>	<b>1,03</b>	<b>-0,35</b>	<b>2,94</b>	<b>0,21</b>	<b>0,08</b>	<b>0,19</b>	<b>231</b>	<b>244</b>
	<b>1800</b>	<b>1,35</b>	<b>-0,52</b>	<b>2,59</b>	<b>0,21</b>	<b>0,08</b>	<b>0,19</b>	<b>221</b>	<b>443</b>

Onde;

$I_a$  – Corrente Anódica (mA.cm<sup>-2</sup>);

$I_c$  – Corrente Catódica (mA.cm<sup>-2</sup>);

$I_a/I_c$  – Razão das Correntes Anódicas e Catódicas (mA.cm<sup>-2</sup>);

$E_a$  – Potencial Catódico (potencial V);

$E_c$  – Potencial Anódico (potencial V);

$F.g^{-1}$  – Capacitância Específica Gravimétrica;

$mF.cm^{-2}$  – Capacitância Específica Geométrica.

Para um melhor entendimento dos comportamentos voltamétricos, podemos observar que através da Tabela 3, que os valores de correntes anódicas ( $I_a$ ), em sínteses que ocorreram em 900 segundos, alcançaram baixos valores comparando-as com as deposições obtidas em 1800 segundos.

Um dos fatores que está associado as grandezas das correntes anódicas serem superiores, comparando-as com outras amostras que foram formadas em períodos menores, são quantidades de cadeias poliméricas que estes filmes têm. Haja vista que houve formações de números de sítios ativos em polímeros feitos em 1800 segundos.

As intensidades dos valores de correntes alcançadas nas regiões anódicas têm relação não só com o tempo de síntese, mas também, estão condicionadas as proporções usadas para as formações dos filmes de polianilina. Neste estudo, que foi possível observar que, nas razões de 1:1 e 2:1 nos tempos de 900 e 1800 segundos, foram os parâmetros que obtivemos com os maiores valores de correntes neste estudo.

Nas proporções de 5:1 e 10:1, os valores de correntes nas regiões anódicas devido à quantidade de monômero que foi utilizado para formação da polianilina.

Ainda observando a Tabela 3, é perceptível que os potenciais anódicos também tem valores entre 0,24 V na razão de 2:1 e 0,35 V na proporção de 1:1. Em tempos de 900 segundos, e em 1800s, os resultados obtidos foram 0,27 e 0,35 V, respectivamente.

Já, nas proporções de 10:1 e 5:1, os potenciais anódicos obtidos foram de 0,21 V em ambas para o tempo de 900 segundos. Para 1800 segundos, os valores obtidos com o comportamento do potencial anódico foram de 0,21 V para proporção de 10:1 e 0,23 V na razão de 5:1. Os valores de potenciais anódicos, nestes parâmetros, também estão relacionados à quantidade do monômero presente, nas soluções usadas para a obtenção da polianilina.

As variações de valores encontradas nos potenciais catódicos nos filmes poliméricos obtidos estão relacionadas à rugosidade da superfície do eletrodo, pois o modo em que ocorre a preparação do eletrodo, antes da síntese, influência diretamente no comportamento eletroquímico e não só ao tipo de substrato usado nas deposições.

Por fim, a Tabela 3, contém valores de capacitância específica gravimétrica  $F.g^{-1}$  calculadas por voltametria cíclica. Os resultados obtidos são os valores teóricos, onde estão sendo consideradas as massas dos filmes de polianilina.

E foi possível observar que para estes cálculos para as proporções de 2:1 e 1:1 nas sínteses em 900 segundos, foram alcançados 823 e 505  $F.g^{-1}$ , respectivamente.

Nestas mesmas proporções em 1800 segundos, obtiveram-se mensuras de 356 e 423  $F.g^{-1}$ , nesta ordem.

Para as amostras obtidas nas razões de 10:1 e 5:1 em 900 segundos, conseguiram-se valores de 231 e 229  $F.g^{-1}$ , nesta devida ordem. No tempo de 1800 segundos, nas mesmas proporções, os valores obtidos foram de 221 e 192  $F.g^{-1}$ , nessa sequência.

Já, os resultados obtidos pela avaliação, através da capacitância específica geométrica  $mF.cm^{-2}$ , também são resultados teóricos, porém não são levados em consideração as massas obtidas da PANI.

Os resultados obtidos pode-se observar que as proporções de 1:1 e 2:1 nas deposições ocorridas em 1800 segundos foram as condições que alcançaram os maiores valores de capacitâncias com 7515 e 5266  $mF.cm^{-2}$ , nesta ordem. Nas sínteses ocorridas nos tempos de 900 segundos, nestas mesmas proporções, obteve-se 6248 e 3087  $mF.cm^{-2}$ , respectivamente.

Para as proporções de 5:1 e 10:1, também é notável que as capacitâncias são maiores em deposições que ocorreram em 1800 segundos com 443 e 408  $mF.cm^{-2}$ , nessa ordem. Enquanto nas sínteses obtidas em 900 segundos os resultados foram de 244 e 183  $mF.cm^{-2}$ .

É importante ressaltar que cálculos de capacitância específica geométrica foram obtidos a partir da Equação 2. Contudo, não foram levados em consideração as massas que os filmes de polianilina obtiveram.

Este trabalho foi concentrado nos valores alcançados pela capacitância específica gravimétrica  $F.g^{-1}$ , e por voltametria cíclica, a qual se pode observar que os maiores resultados foram obtidos em tempos de deposições menores 900 segundos. Isso está relacionado a sua espessura e a quantidade de sítios ativos que o material apresentou.

A literatura <sup>[47,51,71,76]</sup> reporta que os filmes poliméricos condutores sintetizados em menores tempos, apresentam desempenhos capacitivos melhores, pois suas espessuras são menores e isso tem como consequência uma melhor interação entre o eletrólito e a superfície do eletrodo, cujo proporciona que os íons do eletrólito alcancem de uma forma mais eficaz os sítios ativos que os materiais obtiveram

Nos estudos realizados <sup>[67,73,77]</sup>, foi mencionado que em sínteses de baixos tempos obtêm-se materiais com espessuras menores. Assim não ocorre um

empilhamento de cadeias, que ocasionam obstáculos quando há o contato do eletrólito/eletrodo.

### 5.2.3 Teste de Carga-Descarga

Nesta parte do trabalho, foram realizados testes de carga-descarga. Estas análises tiveram como finalidade avaliar seu comportamento capacitivo real. As mensuras foram em ciclos carga-descarga galvanostáticos para os eletrodos de polianilina realizadas nas densidades de correntes de 1, 3 e 5 mA cm<sup>-2</sup>. Os dados foram obtidos em uma janela de potencial de -0,2 a 0,7 V em eletrólito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na concentração de 1 mol L<sup>-1</sup>.

Observou-se que pela Figura 19, todas as amostras nas condições realizadas apresentaram comportamentos com curvas que não apresentaram simetria entre os processos de carga-descarga, não sendo idealmente lineares como é caso dos eletrodos que armazenam energia por processos não faradaícos.

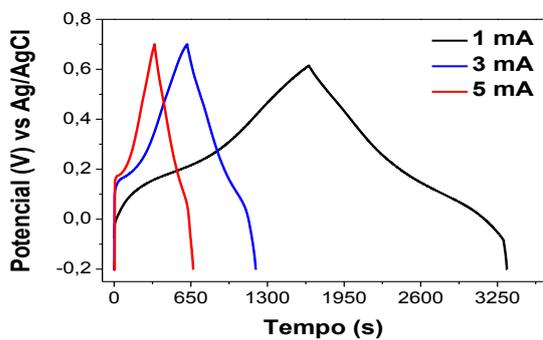
Notou-se também que em todas as razões de concentrações de ácido e monômero, o início da curva de descarga apresentou um comportamento resistivo, que é caracterizado pela queda de potencial variável com o tempo, isso indica que houve trocas de elétrons sucedidas na superfície do eletrodo através de reações faradaícas.

A resistência inicial da curva de descarga é característica dos eletrodos constituídos da polianilina [44,67,77]. Tais características das curvas de carga-descarga confirmam o comportamento pseudocapacitivo dos eletrodos quando os mesmos foram submetidos pelos testes de voltametria cíclica.

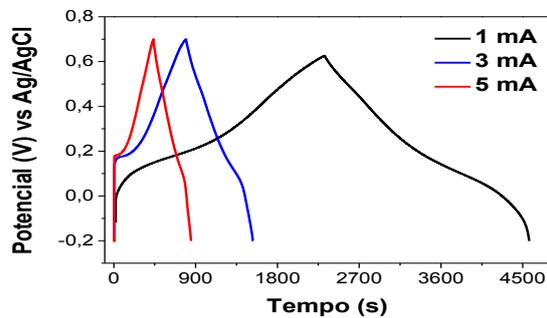
Sendo assim, através da Figura 19 a e b), foram possíveis observar que nas razões 1:1 e 2:1 nos tempos de 900 e 1800 segundos apresentaram os ciclos de carga-descarga com tempos superiores, comparando-as com as proporções de 10:1 e 5:1 em 900 e 1800 segundos.

Figura 19. Curvas de Carga-Descarga em diferentes proporções e tempos a) 2:1 900 s; b) 2:1 1800 s; c) 10:1 900 s; d) 10:1 1800 s; e) 1:1 900 s; f) 1:1 1800 s; g) 5:1 900 s; h) 5:1 1800 s.

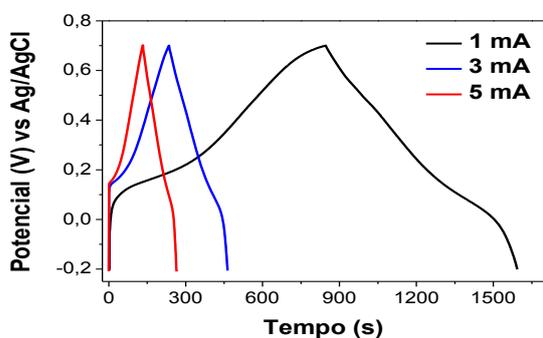
a)



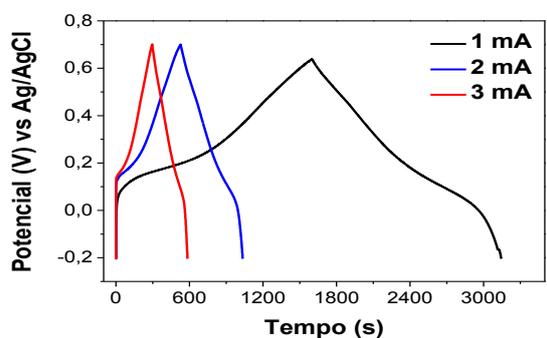
b)



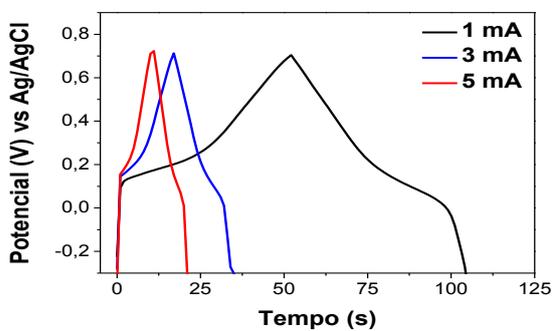
c)



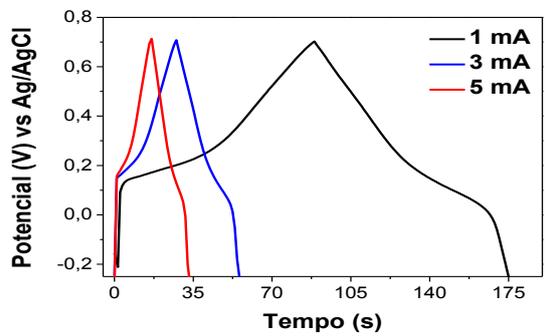
d)



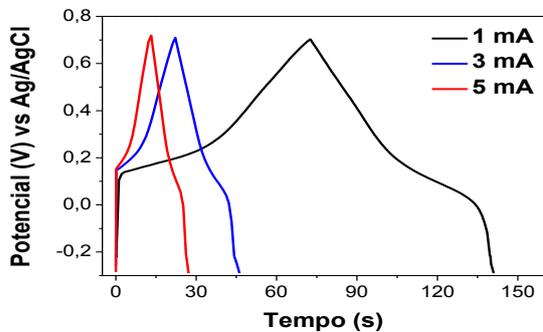
e)



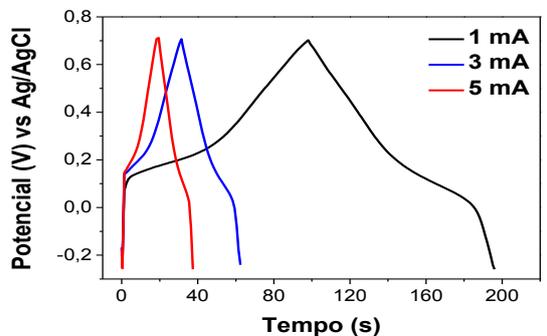
f)



g)



h)



Devido ao este comportamento, as amostras de 1:1 e 2:1, nas mensuras em 1 mA.cm<sup>-2</sup> em deposições de 900 e 1800 segundos, obtiveram resultados de capacitâncias maiores em comparação com os filmes poliméricos nas razões 10:1 e 5:1. Estes comportamentos concordam com as micrografias obtidas pelo MEV, que evidenciam. Nestas proporções, estes materiais possuem estruturas esponjosas e porosas.

Estas estruturas esponjosas e porosas, como afirmado anteriormente, favorecem os valores de capacitância, pois promovem uma melhor interação entre eletrólito/eletrodo devido a área de contato superficial.

A Tabela 4 apresenta valores obtidos pelos testes de carga-descarga usando uma corrente de 1 mA.cm<sup>-2</sup> e a janela de potencial de 0,9 V.

Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo teste de carga-descarga a 1 mA.cm<sup>-2</sup>.

<b>Parâmetros Eletroquímicos Obtidos pela Carga-Descarga</b>								
<b>Proporções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Anilina em (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo de Deposição (s)</b>	<b>t<sub>c</sub> (s)</b>	<b>t<sub>d</sub> (s)</b>	<b>t<sub>c</sub>/t<sub>d</sub> (s)</b>	<b>Wh/Kg</b>	<b>W/Kg</b>	<b>F.g<sup>-1</sup></b>	<b>mF.cm<sup>-2</sup></b>
<b>2:1</b>	<b>900</b>	<b>846</b>	<b>746</b>	<b>1,13</b>	<b>178,94</b>	<b>0,24</b>	<b>884</b>	<b>1657</b>
	<b>1800</b>	<b>1646</b>	<b>1546</b>	<b>1,06</b>	<b>94,12</b>	<b>0,06</b>	<b>495</b>	<b>3436</b>
<b>10:1</b>	<b>900</b>	<b>72</b>	<b>68</b>	<b>1,05</b>	<b>57,88</b>	<b>0,85</b>	<b>286</b>	<b>151</b>
	<b>1800</b>	<b>97</b>	<b>96</b>	<b>1,01</b>	<b>43,11</b>	<b>0,45</b>	<b>213</b>	<b>213</b>
<b>1:1</b>	<b>900</b>	<b>1674</b>	<b>1656</b>	<b>1,01</b>	<b>28,34</b>	<b>0,07</b>	<b>596</b>	<b>3720</b>
	<b>1800</b>	<b>2327</b>	<b>2214</b>	<b>1,05</b>	<b>112,19</b>	<b>0,05</b>	<b>554</b>	<b>4920</b>
<b>5:1</b>	<b>900</b>	<b>53</b>	<b>52</b>	<b>1,02</b>	<b>60,09</b>	<b>1,13</b>	<b>295</b>	<b>118</b>
	<b>1800</b>	<b>88</b>	<b>88</b>	<b>1,00</b>	<b>37,37</b>	<b>0,42</b>	<b>185</b>	<b>196</b>

Onde;

t<sub>c</sub> – Tempo de Carga;

t<sub>d</sub> – Tempo de Descarga;

t<sub>c</sub>/t<sub>d</sub> – Eficiência na Carga/Descarga;

Wh.Kg<sup>-1</sup> – Densidade de Energia;

W.Kg<sup>-1</sup> – Densidade de Potência;

F.g<sup>-1</sup> – Capacitância Específica Gravimétrica;

mF.cm<sup>-2</sup> – Capacitância Específica Geométrica.

A Tabela 4 apresenta as composições de ácido e monômero, nas condições de 900 e 1800 segundos, e pode se observar que os maiores tempos de carga e descargas foram obtidos nas sínteses que ocorreram em maiores tempos. Através da Equação 3, foram mensuradas os resultados de capacitância específica por carga-descarga.

Os filmes de polianilinas em 900 segundos nas proporções de 2:1 e 1:1, apresentaram os maiores valores de capacitâncias específicas em relação aos que aos polímeros obtidos em 1800 segundos, mesmo com valores de massas de eletrodos menores. Os materiais em 900 segundos tem este aspecto devido a espessura, como já foi discutido anteriormente neste trabalho.

As razões de 10:1 e 5:1 de  $H_2SO_4$  e anilina, os seus comportamentos a 900 e 1800 segundos, destas condições foram análogos aos das proporções descritas anteriormente. Obteve-se resultados de capacitâncias superiores em menores tempos de deposição do filme polimérico.

Foi observado que as polianilinas, no tempo de 900 segundos em 2:1 e 1:1, obtiveram os maiores resultados de capacitâncias com 884 e 596  $F.g^{-1}$ , respectivamente. Ainda é constado pela Tabela 4 que, nestas duas condições, os processos carga-descarga são menores que as eletrossínteses de 1800 segundos.

As razões de 10:1 e 5:1, também apresentaram valores de capacitâncias específicas maiores em 900 segundos, com 286 e 295  $F.g^{-1}$ , nesta ordem. Já em 1800 segundos constou-se que estes materiais obtiveram os mesmos comportamentos nos processos de carga-descarga, alcançando tempos maiores nos processos comparando-os com as sínteses ocorridas em menores tempos.

Também, foram realizados os cálculos de capacitância específica geométrica  $mF.cm^{-2}$  e notou-se que as proporções de 1:1 e 2:1 a 1800 segundos foram as condições que obtiveram os maiores resultados com 4920 e 3436  $mF.cm^{-2}$ , nesta ordem. Em 900 segundos, os valores alcançados foram de 3720 e 1657  $mF.cm^{-2}$ , respectivamente.

As proporções 5:1 e 10:1 obtiveram os comportamentos eletroquímicos similares aos de razões 1:1 e 2:1, tanto nas deposições de 1800 segundos, com 213 e 196  $mF.cm^{-2}$ , nesta ordem, quanto em 900 segundos com 151 e 118  $mF.cm^{-2}$ , respectivamente.

É importante salientar que os resultados obtidos pelos cálculos de capacitância específicas geométricas são mensuradas, através da Equação 3, sem serem elevadas em conta as massas dos eletrodos.

Ainda analisando a Tabela 4, pode-se observar que os valores obtidos, em todas as proporções realizadas pelas análises dos processos de carga-descarga, deram

capacitâncias específicas gravimétricas, similares com as mensuradas por voltametria cíclica em  $25 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Pode-se assim afirmar que os cálculos teóricos por voltametria cíclica e o real, feito pelo processo de carga e descarga, se equivalem. Isso vale para as velocidades de voltametria cíclica em baixa velocidade e o processo de carga-descarga feito com baixa corrente. Os resultados obtidos neste trabalho, variou entre  $185 \text{ F.g}^{-1}$  para razão 5:1 em 1800 segundos à  $884 \text{ F.g}^{-1}$  na composição de 2:1 em 900 segundos.

### 5.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os processos capacitivos e resistivos foram avaliados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Através da forma dos espectros de impedância, pode-se avaliar: os processos resistivos, a resistência da solução ( $R_s$ ) e a resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ). A resistência da solução é a combinação das resistências iônica e eletrônica conjuntamente com a resistência intrínseca do eletrodo e a resistência de contato do eletrodo/coletor de corrente <sup>[78,79]</sup>.

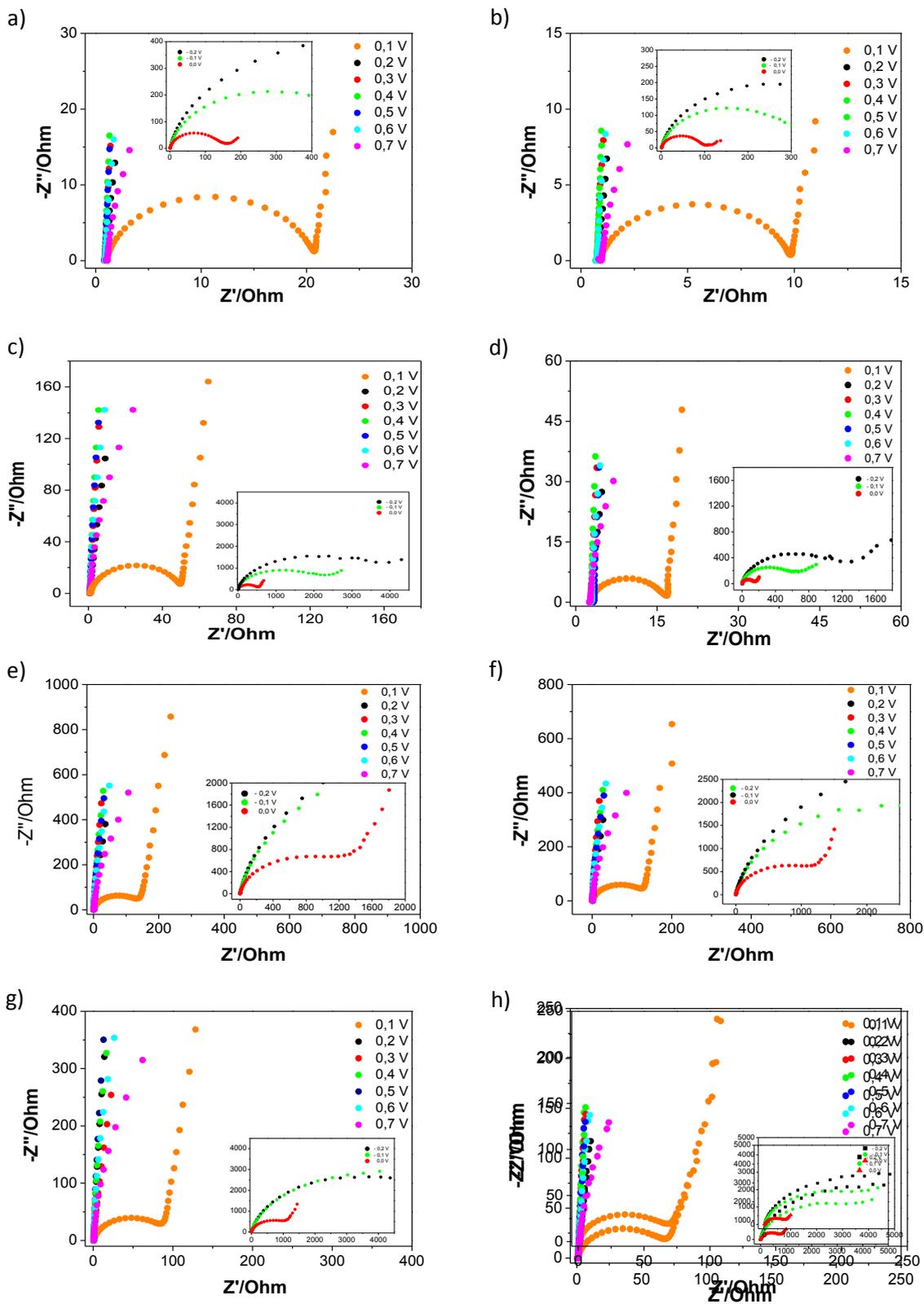
Afim de entender os comportamentos eletroquímicos na polianilina, foi necessário realizar um estudo de potencial na mesma faixa em que se realizaram o teste de voltametria cíclica que foram de -0,2 a 0,7 V, para todas as condições.

Sendo que, para cada potencial foi realizada uma voltametria cíclica a  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , de forma alternada com impedância eletroquímica na frequência de 10 mHz a 10 kHz.

A Figura 20, mostra os diagramas de Nyquist para todas as condições que ocorreram as eletrodeposições da PANI. Através destes gráficos, foi possível observar que em todos os filmes poliméricos obtidos, apresentaram os mesmos comportamentos eletroquímicos, contudo com diferentes magnitudes de frequência.

Os materiais resultantes das sínteses ocorridas em 900 segundos apresentam frequências com magnitudes superiores comparando-os aos filmes formados em 1800 segundos. Há vários motivos, entre eles: o tempo de deposição para a formação do material, a espessura do filme que é formado devido ao seu tempo de síntese e morfologia do filme a qual, pode ou não, ser poroso. Tais comportamentos já foram discutidos em sessões anteriores neste trabalho.

Figura 20. Diagramas de Nyquist em diferentes proporções e tempos a) 1:1 900 s; b) 1:1 1800 s; c) 2:1 900 s; d) 2:1 1800 s; e) 5:1 900 s; f) 5:1 1800 s; g) 10:1 900 s; h) 10:1 1800 s.



Analisando qualitativamente os potenciais de -0,2 a 0,1 V, foi possível constatar que, nestes parâmetros, houve a formação de um semicírculo na região de alta frequência, o qual caracteriza a parte resistiva. Essa característica é relacionada à parte reduzida da polianilina, podendo ser observada em todas as condições de síntese.

A formação dos semicírculos nos potenciais de -0,2 a 0,1 V correspondem ao estado da leucoesmeraldina. Esta fase do polímero é parcialmente desdopada, isso favoreceu o comportamento resistivo, pois há uma mínima dopagem da PANI.

Nos parâmetros de 0,3 a 0,6 V, foi possível observar que houve o comportamento capacitivo. Este aspecto pode ser encontrado em todas as condições em foram realizadas as sínteses da polianilina, contudo, com magnificações de frequências diferentes nos filmes poliméricos.

O potencial 0,3 V corresponde à fase esmeraldina e, neste estado de oxidação, há a dopagem completa do polímero. Para os parâmetros de 0,4 a 0,6 V são correspondentes aos estados intermediários, que é a bezoquinona, o comportamento é capacitivo, porém menor que ao potencial de 0,3 V. Este aspecto foi notado em todas as razões em que ocorreram as sínteses.

Pode-se observar que em todos filmes de polianilina houve um declínio graficamente no potencial de 0,7 V. Nesse ponto, inicia a pernigranilina, que é o estado em que ocorre oxidação do polímero, ocasionando a degradação do filme.

Para ter um melhor entendimento dos gráficos de Nyquist, observou-se que o potencial que deu a maior amplitude de frequência para todas as condições de síntese, e o potencial que apresentou os melhores valores em todas as sínteses é o de 0,3 V, que corresponde à fase da esmeraldina.

Este parâmetro é característico e tem a melhor resposta de nos perfis anódicos e catódicos da polianilina. A partir deste potencial, foram plotados gráficos de Bode.

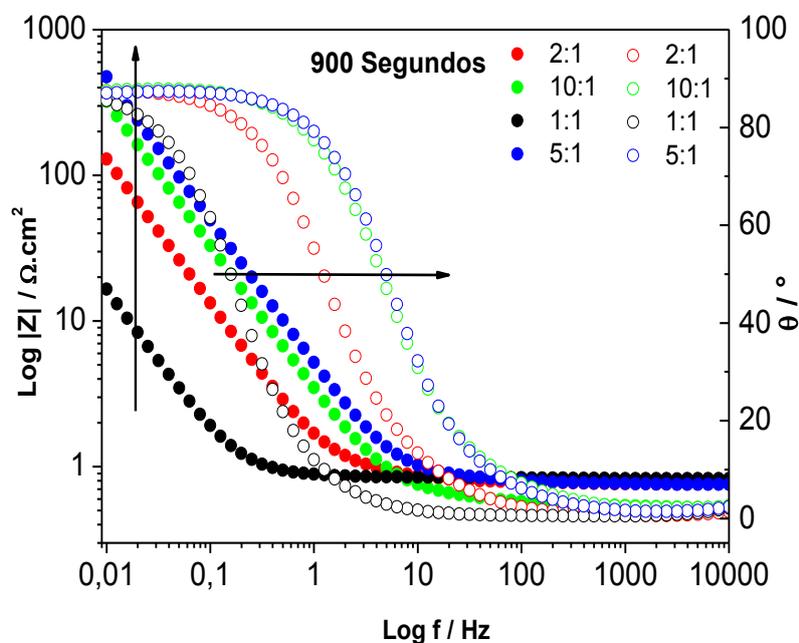
Analisando a Figura 21, nos diagramas de Bode dos materiais sintetizados em 900 segundos, pode-se observar que, nas razões de 5:1 e 10:1, os potenciais de ângulos de fase foram de 81°. Para as proporções de 1:1 e 2:1 os ângulos obtidos foram de 78°.

Já observando módulo do logaritmo da frequência, nas deposições de 900 segundos, os filmes de polianilina feitos em 5:1 e 10:1 as frequências entre 1 a 10 Hz, em condições de 1:1 e 2:1 observou-se que houve o deslocamento para baixas frequências nos intervalos de 0,1 a 1 Hz.

Com as características apresentadas pelos ângulos de fases próximos a 90°, pelas quatro proporções sintetizadas em tempos iguais, realizou-se a análise no gráfico de

Nyquist, em que a baixas frequências foi possível constatar que neste potencial o polímero é muito capacitivo, pois tal parâmetro não formou o semicírculo resistivo.

Figura 21. Diagramas de Bode das polianilinas obtidas em 900 segundos.

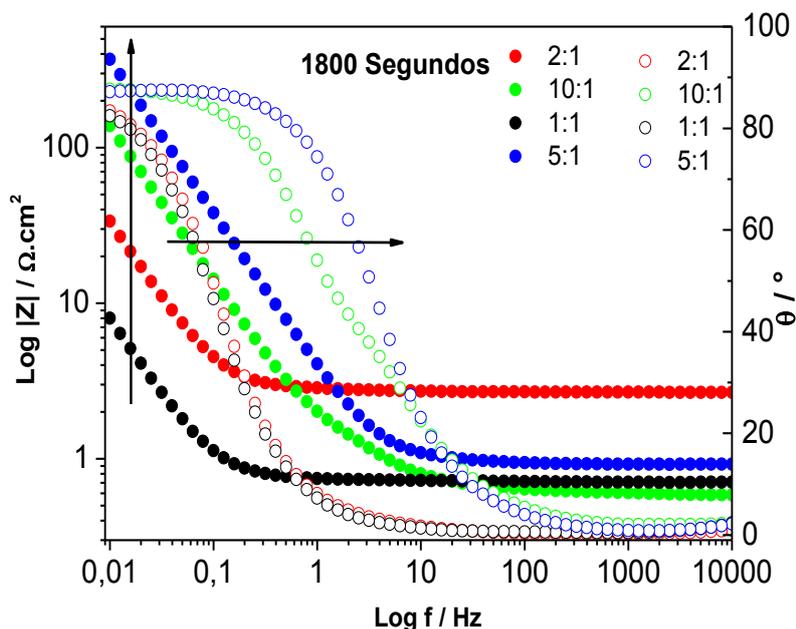


Nas análises dos diagramas de Bode, na PANI obtidas em 1800 segundos na Figura 22, foram observados os ângulos de fases em  $87^\circ$  e  $82^\circ$ , nas 5:1 e 10:1, respectivamente. Enquanto os módulos dos logaritmos das frequências, foram análogos aos alcançados nos filmes em 900 segundos.

Assim como, foram apresentadas características similares aos ângulos de fases próximos a  $90^\circ$ , nas quatro proporções sintetizadas a 1800 segundos. Realizando a mesma à análise, no gráfico de Nyquist, a qual foi feita em 900 segundos nas quatro razões. Assim como, foi possível observar que em baixas frequências, neste potencial de 0,3 V, o polímero é capacitivo, não ocorrendo a formação o semicírculo resistivo.

Analisando o módulo de Z da PANI em 900 e 1800 segundos, que está relacionada à resistência de polarização dos materiais obtidos. Pode-se afirmar que em razões de próximas, tais como: 2:1 e 1:1, encontram-se em regiões de baixíssimas resistividades. Com isso, podemos afirmar que temos um material condutor.

Figura 22. Diagramas de Bode das polianilinas obtidas em 1800 segundos.



Nestas condições sínteses, temos razões bem próximas de ácido e monômero, foi possível obter uma maior polimerização com maiores números de sítios ativos. Alcançaram-se resultados com valores de capacitâncias maiores que nas proporções de 5:1 e 10:1.

Dessa forma para alcançarmos um melhor entendimento de comportamento eletroquímico dos potenciais nos gráficos de voltametria cíclica nas faixas de -0,2 a 0,7 V foram realizadas análises de capacitância específica a baixa frequência.

O estudo de capacitância específica de baixa frequência tem, como finalidade avaliar, os potenciais capacitivos de materiais em regiões em que as frequências são ínfimas.

Abaixo, é apresentada a Equação 10 que foi usada por Fevzi <sup>[80]</sup> para montar os gráficos de capacitância específica de baixa frequência, onde os parâmetros são:

$C_{af}$  – Capacitância de Baixa frequência;

$f$  – Frequência;

$Z_{im}$  – Ponto Imaginário da Componente da Impedância;

$$C_{af} = \frac{1}{2\pi f Z_{im}}$$

**Equação 10**

A seguir, as Figuras 23 e 24 apresentam os gráficos de capacitância específica de baixa frequência.

Figura 23. Capacitância específica de baixa frequência dos filmes em 900 segundos.

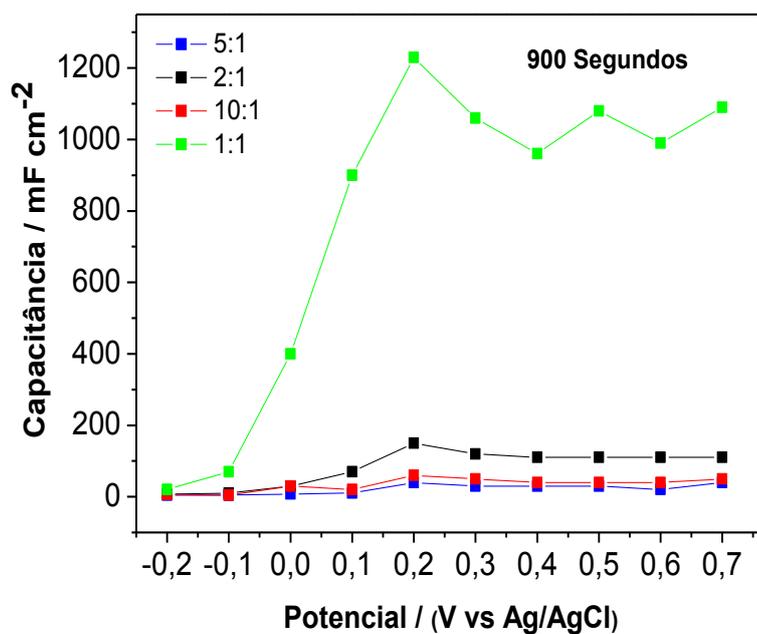
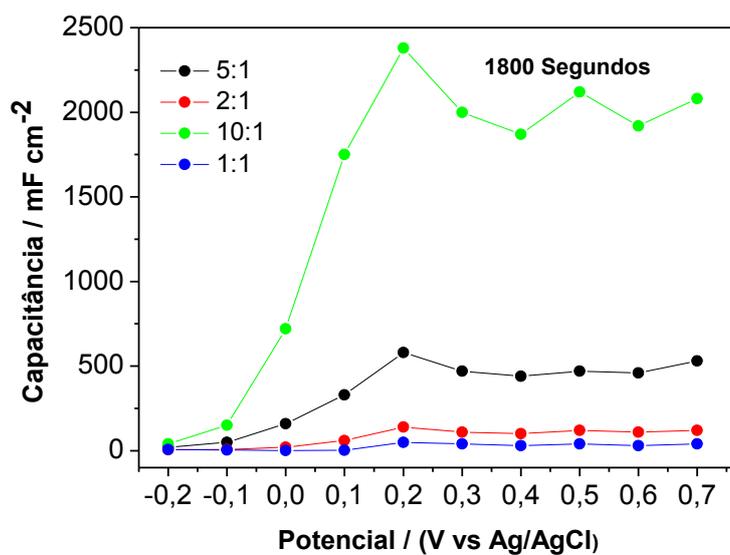


Figura 24. Capacitância específica de baixa frequência dos filmes em 1800 segundos.



Os gráficos das sínteses a 900 e 1800 segundos obtiveram comportamentos semelhantes, porém, na razão 1:1, o mesmo apresentou os maiores resultados de capacitâncias, todavia, com os valores de capacitância diferentes.

É possível notar que, para todas as deposições realizadas nos potenciais -0,2 até 0,1 V. Apresenta o caráter de maior resistividade. Esse aspecto é relacionado com as transferências cargas, que foram observados nos gráficos de impedância por Nyquist, sendo que este comportamento de resistividade está relacionado à parte reduzida da PANI.

A partir de 0,2 até 0,7 V, estes parâmetros correspondem a região oxidada do polímero condutor e pode-se notar homogeneidade, com altos valores de capacitância abaixo frequência. Estes resultados se repetem para todas as condições de sínteses da polianilina.

Por fim, observou-se que, pelos gráficos de impedância, pode-se descrever melhor o comportamento eletroquímico da PANI. Assim como, verificou-se que as melhores regiões de desempenhos de capacitância, a baixa frequência, foram nas razões de 1:1 e 2:1, em ambos os tempos. Haja vista que as magnificações de valores foram diferentes.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram estudadas as sínteses de Polianilina em diferentes tempos e concentrações de ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com o monômero de anilina, usando a técnica galvânica para a formação da PANI. Em face disso, foi possível observar procedimentos com exposição dos aspectos modificadores, conforme as razões em que ocorreram os eletrodepósitos.

Na preparação dos filmes poliméricos, em diferentes concentrações e ocorrendo a variações de tempos, proporciona a observação das alterações significativas na estrutura dos materiais e consequentemente a diferenças nas propriedades eletroquímicas.

A caracterização morfológica ajuda a entender os comportamentos nas respostas eletroquímicas, onde foi possível observar que as estruturas apresentam grandes variações, de acordo com as razões e tempos que foram usadas para formação dos filmes, sendo que os materiais obtidos em menores tempos (900 segundos) são mais finos que os sintetizados em 1800 segundos.

Pelas análises de voltametria cíclica, pode-se observar que, em todas as condições em que foram realizados os filmes de polianilina, houve a formação da oxirredução da leucoesmeraldina/esmeraldina. Além disso, ainda foi possível que esta formação das reações promoveu o deslocamento mais para potenciais mais a direita, devido ao substrato que foi empregado neste estudo.

Ainda observando os testes de voltametria cíclica, notou-se que as todas as proporções usadas neste trabalho alcançaram valores acima de  $150 \text{ F.g}^{-1}$ . Por outro lado, as maiores correntes foram às de 1:1 e 2:1 nas velocidades de  $25 \text{ mV.s}^{-1}$  em 1800 segundos, porém, a proporção 1:1 em 900 segundos apresentou o melhor resultado de capacitância gravimétrica teórica.

No método de carga-descarga, também foi possível constatar que os comportamentos de capacitância específica obtidas pelos filmes de polianilina foram similares aos realizados por testes de voltametria cíclica, sendo que a condição de 2:1 sintetizada em 900 segundos, cuja capacitância alcançada nesta condição foi de  $883 \text{ F.g}^{-1}$ .

Em análises feitas pela impedância eletroquímica através dos diagramas de Nyquist, foram observados que as razões mais concentradas de ácido e monômero de,

nas proporções de 1:1 e 2:1, deram resposta de maiores amplitudes de frequências dos comportamentos mais capacitivos, no potencial de 0,3 V que corresponde ao estado de oxidação da esmeraldina.

A partir deste potencial de 0,3 V, fomos à busca de um melhor entendimento com o auxílio dos gráficos de Bode.

As observações dos parâmetros característicos da polianilina nos perfis anódicos e catódicos, cujas que estas proporções mencionadas anteriormente, foi obtido um ângulos de fases em  $78^\circ$ , que já corresponde um comportamento muito capacitivo dos filmes e baixíssimas frequências na ordem de 1 Hz e pelo módulo de Z, os comportamentos das razões de 2:1 e 1:1 foram de resistências baixas.

Os cálculos atingidos dessas razões em capacitância de baixa frequência confirmaram que estas proporções são as condições onde houve as melhores propriedades eletroquímicas, sendo que as concentrações e o tempo de deposição para formação do material são extremamente importantes.

Através das análises morfológicas e eletroquímicas foi possível averiguar que, as proporções onde há uma quantidade menor do monômero as suas estruturas foram mais compactas como consequência as suas respostas eletroquímicas são inferiores comparando com as razões onde houve uma quantidade maior de monômero as quais apresentaram estruturas porosas, com isso as respostas de voltametria cíclica, carga-descarga e espectroscopia de impedância eletroquímica são superiores, devido as suas estruturas.

## 7. PESPECTIVAS

Continuar os estudos por caracterizações físicas e químicas tais como: difração de raio-X, infravermelho por transformada de Fourier e as análises eletroquímicas da PANI, realizando os testes de estabilidade e o estudo de estabilidade de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Aprimorar estudos de capacitância complexa a partir da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Realizar sínteses com as variações de potencial, tempo e substrato.

A partir das condições submetidas neste trabalho, executar um estudo com a inserção de óxidos metálicos, com a finalidade de aumentar a estabilidade em análises eletroquímicas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] Martinot, E.; Dienst, C.; Weiliang, L. e Qimin, C. **“Renewable Energy Futures: Targets, Scenarios, and Pathways,”** Annual Review of Environment and Resources, vol. 32, no. 1, pp. 205–239, 2007.
- [2] Villullas, H. M.; Ticianelli, E. R.; Edson, A. e González, E. **“Células a Combustível,”** Química Nova na Escola, n.º. 15, pp. 28–34, 2002.
- [3] Grbovic, P. J. **“Ultra-Capacitors in Power Conversion Systems”,** 1ª edition, John Wiley & Sons Ltd. 2014.
- [4] Barnes, F. S. e Levine, J. G. **“Large Energy Storage Systems H a n d b o o k”,** CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
- [5] Liu, C.; Li, F.; Ma, L. P. e Cheng, H. M. **“Advanced Materials for Energy Storage,”** Advanced. Materials for Energy Storage, vol. 22, n.º. 8, p. E28–E32, 2010.
- [6] Shortall, R.; Davidsdottir, B. e Axelsson, G. **“A sustainability assessment framework for geothermal energy projects: Development in Iceland, New Zealand and Kenya,”** Energy for Sustainable Development., vol. 15, pp. 28–45, 2015.
- [7] Shukla, A. Banerjee, K.; Ravikumar, A. M. K. e Jalajakshi, A. **“Electrochemical capacitors: Technical Challenges and Prognosis for Future Markets,”** Electrochimical. Acta, vol. 84, pp. 165–173, 2012.
- [8] Bagotsky, V.; Skundin, A. e Volkovich, Y. **“Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors,”** 1ª edition, John Wiley & Sons Ltd. 2015.
- [9] Yu, A.; Chabot, V. e Zhang, J. **“Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery Fundamentals and Applications”** 1ª edition, John Wiley & Sons Ltd. 2013.

- 
- [10] Boeva, Z. A. e Sergeyev, V. G. **“Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application,”** Polymer Science Ser. C, vol. 56, pp. 144–153, 2014.
- [11] Chandra, A. **“Supercapacitors: An Alternate Technology for Energy Storage,”** Proceedings of the National Academy of Science India Section B - Physical Science, vol. 82, pp. 79–90, 2012.
- [12] Lokhande, C. D.; Dubal, D. P. e Joo, O. S. **“Metal Oxide Thin Film Based Supercapacitors,”** Current Applied Physics, vol. 11, pp. 255–270, 2011.
- [13] Jayalakshmi M. e Balasubramanian, K. **“Simple Capacitors to Supercapacitors – An Overview,”** International of Electrochemical Science, vol. 3, pp. 1196-1217, 2008.
- [14] Conway, B. E. **“Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications,”** 1999.
- [15] Wang, G.; Lei, Z.; e JiuJun, Z. **“A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors,”** Chemical Society Reviews, vol. 41, pp. 797-822, 2012.
- [16] Faraji, S. e Ani, F. N., **“Microwave-Assisted Synthesis of Metal Oxide/Hydroxide Composite Electrodes for High Power Supercapacitors - A review,”** Journal Power Sources, vol. 263, pp. 338–360, 2014.
- [17] Laheäär,A.; Przygocki, P.; Abbas, Q. e Béguin, F. **“Appropriate Methods for Evaluating the Efficiency and Capacitive Behavior of Different Types of Supercapacitors,”** Electrochemistry Communications, vol. 60, pp. 21–25, 2015.
- [18] Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W. A.; Heeger, J.; Shirakawa,H.; Louis, E. J.; Gau, S. C. e MacDiarmid,A. G. **“Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene,”** Physical Review Letters, vol. 39, n°. 17, pp. 1098–1101, 1977.

- 
- [19] Gurunathan, K.; Murugan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. e Amalnerkar, D. **“Electrochemically Synthesised Conducting Polymeric Materials for Applications Towards Technology in Electronics, Optoelectronics and energy Storage Devices,”** *Materials Chemistry and Physical*, vol. 61, pp. 173–191, 1999.
- [20] Snook, G. A.; Kao, P. e Best, A. S. **“Conducting-Polymer-Based Supercapacitor Devices and Electrodes,”** *Journal Power Sources*, vol. 196, pp. 1–12, 2011.
- [21] Heeger, A. J. **“Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation Materials,”** *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 2591-2611, 2001.
- [22] Libert, J. e Brédas, J. L. **“Self-trapping of Positive Polarons upon Evolution from Leucoemeraldine a Theoretical Study to Pernigraniline,”** *Synthetic Metals* vol. 69, pp. 121–122, 1995.
- [23] Faez, R.; Reis, C.; De Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri G. e De Paoli, M. A. **“Polímeros Condutores,”** *Química Nova na Escola*, pp. 13–18, 2000.
- [24] Kharade, P. M.; Chavan, S. G.; Salunkhe, D. J.; Joshi, P. B.; Mane, S. M. e Kulkarni, S. B. **“Synthesis and Characterization of PANI/MnO<sub>2</sub> Bi-Layered Electrode and its Electrochemical Supercapacitor Properties,”** *Materials Research Bulletin*, vol. 52, pp. 37- 41, 2014.
- [25] Hür, E. e Arslan, A. **“New Electrode Active Materials for Supercapacitors: Pencil Graphite Electrode Coated with Cobalt Ion Doped Poly(3-methylthiophene) and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene),”** *Synthetic Metals*, vol. 193, pp. 81–88, 2014.
- [26] Yang, C. e Liu, P. **“Polypyrrole/Conductive Mica Composites: Preparation, Characterization, and Application in Supercapacitor,”** *Synthetic Metals*, vol. 160, pp. 768–773, 2010.

- 
- [27] Li, X.; Du, X.; Wang, Z.; Hao, X.; Guan, G.; Zhang, H.; Abuliti, A. e Ma, G. **“Electroactive NiHCF/PANI Hybrid Films Prepared by Pulse Potentiostatic Method and its Performance for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detection,”** Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 717–718, pp. 69–77, 2014.
- [28] Ozyilmaz, A. T.; Akdag, A.; Karahan, I. H. e Ozyilmaz, G. **“Electrochemical Synthesis of Polyaniline Films on Zinc-Cobalt Alloy Deposited Carbon Steel Surface in Sodium Oxalate,”** Progress Organic Coatings, vol. 77, pp. 872–879, 2014.
- [29] Rajender, B.; Ramesh, G. e Palaniappan, S. **“Polyaniline Coated Glass/SS Sheet: Novel, Convenient, Efficient, Reusable and Green Catalyst,”** Catalysis Communications, vol. 43, pp. 93–96, 2014.
- [30] Geethalakshmi, D.; Muthukumarasamy, N. e Balasundaraprabhu, R. **“CSA'-Doped PANI/TiO<sub>2</sub> Hybrid BHJ Solar Cells – Material Synthesize and Device Fabrication,”** Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 51, pp.71-80, 2016.
- [31] Zhang, W.; Ju, W.; Wu, X.; Wang, Y.; Wang, Q.; Zhou, H.; Wang, S. e Hu, C. **“Structure, Stability and Electrochromic Properties of Polyaniline Film Covalently Bonded to Indium Tin Oxide Substrate,”** Applied Surface Science, vol. 367, pp. 542-551, 2016.
- [32] Girija, T. C. e Sangaranarayanan, M. V. **“Investigation of polyaniline-coated stainless steel electrodes for electrochemical supercapacitors,”** Synthetic Metals, vol. 156, pp. 244–250, 2006.
- [33] Devarayan, K.; Lei, D.; Kim, H. Y. e Kim, B. S. **“Flexible Transparent Electrode Based on PANI Nanowire/Nylon Nanofiber Reinforced Cellulose Acetate Thin Film as Supercapacitor,”** Chemical Engineering Journal, vol. 273, pp. 603-609, 2015.
- [34] Syed, A. A. e Dinesan, M. K. **“Review: Polyaniline-A Novel Polymeric Material,”** Talanta, vol. 38, pp. 815–837, 1991.

- 
- [35] Masdarolomoor, F. **“Novel Nanostructured Conducting Polymer Systems Based on Sulfonated Polyaniline,”** Dissertation (PhD in Chemistry). University of Wollongong, New South Wales, 2007.
- [36] Molapo, K. M.; Ndangili, P. M.; Ajayi, R. F.; Mbambisa, G.; Mailu, S. M.; Njomo, N.; Masikini, M.; Baker, P. e Iwuoha, E. I. **“Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline,”** International Journal of Electrochemical Science, vol. 7, pp. 11859–11875, 2012.
- [37] Skoog, A.; West, D. M.; Holler, D. F. J. e Crouch, R. S. **“Fundamentos da Química Analítica,”** 2013.
- [38] Brett, C. Brett, E A. **“Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications,”** Springer, p. 427, 1993.
- [39] Skotheim, T. A. e Reynolds, J. R. **“Handbook of Conducting Polymers: Processing and Applications,”** vol. 3. 2007.
- [40] Fungaro, D. A. **“Determinação Voltamétrica de Cd e Pb Usando Eletrodo Modificado com Polianilina Sulfonada,”** Eclética Química, vol. 29. p. 63-69, 2004.
- [41] Santos, H. F. **“Estudo das Interações Entre Polianilina e Semicondutores Nanocristalinos Coloidais de CdTe e CdSe,”** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de São João Del-Rei, São João Del-Rei, 2013.
- [42] Shaikh, S. F.; Lim, J. Y.; Mane, R. S.; Han, S. H.; Ambade, S. B. e Joo, O. S. **“Wet-Chemical Polyaniline Nanorice Mass-Production for Electrochemical Supercapacitors,”** Synthetic Metals, vol. 162, pp. 1303–1307, 2012.
- [43] Sawangphruk, M. e Kaewsongpol, T. **“Direct Electrodeposition and Superior Pseudocapacitive Property of Ultrahigh Porous Silver-Incorporated Polyaniline Films,”** Materials Letters, vol. 87, pp. 142–145, 2012.

- 
- [44] Ghenaatian, H. R.; Mousavi, M. F. e Rahmanifar, M. S. **“High Performance Hybrid Supercapacitor Based on Two Nanostructured Conducting Polymers: Self-doped Polyaniline and Polypyrrole Nanofibers,”** *Electrochimical Acta*, vol. 78, pp. 212–222, 2012.
- [45] Xin, G.; Wang, Y.; Liu, X.; Zhang, J.; Wang, Y.; Huang, J. e J. Zang, **“Preparation of Self-Supporting Graphene on Flexible Graphite Sheet and Electrodeposition of Polyaniline for Supercapacitor,”** *Electrochimica Acta*, vol. 167, pp. 254–261, 2015.
- [46] Bian, L. J.; Luan, F.; Liu, S. S. e Liu, X. X. **“Self-Doped Polyaniline on Functionalized Carbon Cloth as Electroactive Materials for Supercapacitor,”** *Electrochimica Acta*, vol. 64, pp. 17–22, 2012.
- [47] Tran, C.; Singhal, R.; Lawrence, D. e Kalra, V. **“Polyaniline Coated Freestanding Porous Carbon Nanofibers as Efficient Hybrid Electrodes for Supercapacitors,”** *Journal Power Sources*, vol. 293, pp. 373–379, 2015.
- [48] Inader, A. I.; Kim, Y. S.; Sohn, J. S.; Im, H. **“Supercapacitive Characteristics of Electrodeposited Polyaniline Thin Films Grown on Indium-Doped Tin-Oxide Substrates,”** *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 59, pp. 145-149, 2015.
- [49] Yu, M.; Ma, Y.; Liu, J. e Li, S. **“Polyaniline Nanocone Arrays Synthesized on Three-Dimensional Graphene Network by Electrodeposition for Supercapacitor Electrodes,”** *Carbon*, vol. 87, pp. 98–105, 2015.
- [50] Zhang, L.; Zhao, G. e Wang, Y. **“Polyaniline Nanowire Electrodes with High Capacitance Synthesized by a Simple Approach,”** *Materials Science Engineering C*, vol. 33, pp. 209–212, 2013.
- [51] Yang, J. E.; Jang, I.; Kim, M.; Baek, S. H.; Hwang, S. e Shim, S. E. **“Electrochemically Polymerized Vine-Like Nanostructured Polyaniline on Activated Carbon Nanofibers for Supercapacitor,”** *Electrochimica Acta*, vol. 111, pp. 136–143, 2013.

- 
- [52] Chandrasoma, A.; Grant, R.; Bruce, A. E. e Bruce, M. R. M. **“Electrochemical Polymerization of Aniline on Carbon-Aluminum Electrodes for Energy Storage,”** *Journal Power Sources*, vol. 219, pp. 285–291, 2012.
- [53] Li, N.; Xiao, Y.; Xu, C.; H. Li, and X. Yang, **“Facile preparation of polyaniline Nanoparticles via Electrodeposition for Supercapacitors,”** *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, pp. 1181–1188, 2013.
- [54] Patil, D. S.; Pawar, S. A.; Patil, S. K.; Salavi, P. P.; Kolekar, S. S.; Devan, R. S.; Ma, Y. R.; Kim, J. H.; Shin, J. C. e Patil, P. S. **“Electrochemical Performance of Potentiodynamically Deposited Polyaniline Electrodes in Ionic Liquid,”** *Journal Alloys and Compounds*, vol. 646, pp. 1089–1095, 2015.
- [55] Kaewsongpol, T.; Sawangphruk, M.; Chiochan, P.; Suksomboon, M.; Suktha, P.; Srimuk, P.; Krittayavathananon, A.; Luanwuthi, S.; Iamprasertkun, P.; Wutthiprom, J.; Phattharasupakun, N.; Sirisinudomkit, P.; Pettong, T. e Limtrakul, J. **“High-Performance Supercapacitor of Electrodeposited Porous 3D Polyaniline Nanorods on Functionalized Carbon Fiber Paper: Effects of Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces of Conductive Carbon Paper Substrates,”** *Materials Today Communications*, vol. 4, pp. 176–185, 2015.
- [56] Speiser, B. **“Encyclopedia of Electrochemistry,”** *Encyclopedia Electrochemistry*, pp. 81–104, 2007.
- [57] De Carvalho, L. A.; De Andrade, A. R. e Bueno, P. R. **“Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis,”** *Química Nova*, vol. 29, pp. 796–804, 2006.
- [58] Lasia, A. **“Nature of the Two Semi-Circles Observed on the Complex Plane Plots on Porous Electrodes in the Presence of a Concentration Gradient,”** *Journal Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, pp. 30–35, 2001.

---

[59] Dedavid, B. A.; Gomes, C. I. e Machado, G. **“Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores,”** Editora: EdiPUCRS, 1ª Edição, p. 60, 2007.

[60] Liu, C.; Hayashi, K. e Toko, K. **“Electrochemical Deposition of Nanostructured Polyaniline on an Insulating Substrate,”** Electrochemistry Communications, vol. 12, pp. 36–39, 2010.

[61] Deshpande, P. P.; Murali, M.; Deshpande, P. P.; Galphade, V. S. e More, M. **“Conducting Poly( $\sigma$ -anisidine)-Coated Steel Electrodes for Supercapacitors,”** Chemical Paper, vol. 67, pp. 1066–1071, 2013.

[62] Diaz, A. F e Logan, J. A. **“Electroactive Polyaniline Films,”** Journal Electroanalytical Chemistry, vol. 111, pp. 111–114, 1980.

[63] Sazou, D.; Kourouzidou, M. e Pavlidou, E. **“Potentiodynamic and Potentiostatic Deposition of Polyaniline on Stainless Steel: Electrochemical and Structural Studies for a Potential Application to Corrosion Control,”** Electrochimica Acta, vol. 52, pp. 4385–4397, 2007.

[64] Peng, X. Y.; Luan, F.; Liu, X. X.; Diamond, D. e Lau, K. T. **“pH-Controlled Morphological Structure of Polyaniline During Electrochemical Deposition,”** Electrochimica Acta, vol. 54, pp. 6172–6177, 2009.

[65] Zhou, H.; Chen, H.; Luo, S.; Lu, G.; Wei, W. e Kuang, Y. **“The Effect of the Polyaniline Morphology on the Performance of Polyaniline Supercapacitors,”** Journal Solid State Electrochemica, vol. 9, pp. 574–580, 2005.

[66] Mohd, Y.; Ibrahim, R. e Zainal, M. F. **“Polyaniline Films,”** IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research pp. 1301–1306, 2012.

- 
- [67] Córdova, R.; Del Valle, M. A.; Arratia, A.; Gómez, H. e Schrebler, R. **“Effect of Anions on the Nucleation and Growth Mechanism of Polyaniline,”** Journal Electroanalytical Chemistry, vol. 377, pp. 75–83, 1994.
- [68] Dinh, H. N. e Birss, V. I. **“Effect of Substrate on Polyaniline Film Properties A Cyclic Voltammetry and Impedance Study,”** Journal of the Electrochemical Society, vol. 147, p. 3775, 2000.
- [69] Tsakova, V.; Milchev, A. e Schultze, J. W. **“Growth of Polyaniline Films Under Pulse Potentiostatic Conditions,”** Journal Electroanalytical Chemistry, vol. 346, pp. 85–97, 1993.
- [70] Bade, K.; Tsakova, V. e Schultze, J. W. **“Nucleation, Growth and Branching of Polyaniline from Microelectrode Experiments,”** Electrochimica Acta, vol. 37, pp. 2255–2261, 1992.
- [71] Mandić, Z.; Duić, L. e Kovačiček, F. **“The Influence of Counter-Ions on Nucleation and Growth of Electrochemically Synthesized Polyaniline Film,”** Electrochimica Acta, vol. 42, pp. 1389–1402, 1997.
- [72] Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M. e Tsintavis, C. **“Polyaniline: A Historical Survey,”** Synthetic Metals, vol. 36, pp. 139–182, 1990.
- [73] Cui, C. Q.; Ong, L. H.; Tan, T. C. e Lee, J. Y. **“Measurement of the Extent of Impurity Incorporation During Potentiostatic and Cyclic Potential Sweep Depositions of Polyaniline,”** Synthetic Metals, vol. 58, pp. 147–160, 1993
- [74] Cui, C. Q.; Ong, L. H.; Tan, T. C. e Lee, J. Y., **“Extent of Incorporation of Hydrolysis Products in Polyaniline Films Deposited by Cyclic Potential Sweep,”** Electrochimica Acta, vol. 38, pp. 1395–1404, 1993.

---

[75] Obaid, A. Y.; El-Mossalamy, E. H.; Al-Thabaiti, S. A.; El-Hallag, I. S.; Hermas, A. A. e Asiri, A. M. **“Electrodeposition and Characterization of Polyaniline on Stainless Steel Surface Via Cyclic, Convolutive Voltammetry and SEM in Aqueous Acidic Solutions,”** International Journal Electrochemical Science, vol. 9, pp. 1003–1015, 2014.

[76] Zhang, A. Q.; Cui, C. Q. e Lee, J. Y. **“Electrochemical Degradation of Polyaniline in HClO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,”** Synthetic Metals, vol. 72, pp. 217–223, 1995.

[77] Düdükçü, M.; Beytaroğlu, A.; Yilmaz, N. e Köleli, F. **“Characterization of Stainless Steel Electrode Modified by a Thin Film of Polyaniline Containing Pt Particles and its Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation,”** Russian Journal Electrochemistry, vol. 47, pp. 959–964, 2011.

[78] Pell W. G. e Conway, B. E. **“Quantitative Modeling of Factors Determining Ragone Plots for Batteries and Electrochemical Capacitors,”** Journal Power Sources, vol. 63, pp. 255–266, 1996.

[79] Wu, J. B.; Lin, Y.; Xia, X. H.; Xu, J. Y. e Shi, Q. Y. **“Pseudocapacitive Properties of Electrodeposited Porous Nanowall Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Film,”** Electrochimica Acta, vol. 56, pp. 7163–7170, 2011.

[80] Fevzi, Ç. C.; Geyik, H.; Sezer, E. e Sarac, A. S. **“Synthesis Electrochemical Characterization and Impedance Studies on Novel Thiophene-Nonylbithiazole-Thiophene Comonomer,”** Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 610, pp. 113–121, 2007.