

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

ANA FLÁVIA CALDEIRA MACHADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPÓSITOS DE
HTL/PANI PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Uberlândia
2024

ANA FLÁVIA CALDEIRA MACHADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPÓSITOS DE
HTL/PANI PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Prof. Dra. Sheila Cristina Canobre

Uberlândia
2024

Dedico este trabalho a minha mãe Flávia, que há muito partiu e que dedicou toda sua vida à família e sempre será meu exemplo de força, princípios e, acima de tudo, de amor.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus, por me conceder o dom da vida, por me possibilitar trilhar o caminho que me trouxe até aqui.

Aos meus pais, Flávia (*in memorian*) e Moacir, que são toda minha base, o primeiro e o mais forte conceito de amor incondicional que tive e que sempre fizeram de tudo para que eu tivesse as melhores oportunidades. A minha madrinha Tânia e tio Alexandre, que são meus maiores apoiadores e acreditam em todos os meus sonhos. A minha tia Letônia que com toda sua simplicidade esteve comigo em toda minha infância e a minha tia Solaine que sempre se fez presente e especial, mas que nos últimos anos se mostrou, além de tudo, uma grande amiga, acolhedora, companheira e confidente.

À minha esposa Francielle, que acredita em mim até quando nem eu mesma acredito, que me impulsiona, me incentiva e me mostra que ainda há muito a viver. Que é meu lar, minha família, meu refúgio, todo meu amor, minha razão!

Aos meus amigos Maria Júlia, Denny, Melissa, Aluísio e Michelle que tornam todas as minhas jornadas mais leves e que carrego no peito por onde vou.

À minha querida orientadora Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre por ter me acolhido desde o instante em que me conheceu, que sempre compartilhou todo seu conhecimento e muito além do científico, se tornou conselheira, incentivadora, amiga.

Aos companheiros que o LAETE me trouxe, em especial a Mariani, Ingrid e Leonardo, cujos momentos que compartilhamos foram sempre de muita determinação e, ao mesmo tempo, de diversão e muitas risadas. À Ronária pelo auxílio com as sínteses de HTL. E ainda ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido.

Agradeço, também, ao Dr. Fárlon Xavier pela ajuda na realização deste trabalho científico, pelas contribuições e pelas orientações realizadas, em especial, na aplicação desejada (supercapacitores).

RESUMO

Os dispositivos de armazenamento e conversão de energia, especialmente os supercapacitores, têm se destacado por conta de sua capacidade de armazenamento rápida (baixo tempo de descarga) e boa estabilidade cíclica, quando comparada a outros dispositivos. Neste contexto, a associação de hidróxidos duplos lamelares (HDL), os quais são de baixo custo, fácil obtenção e elevada área superficial, com polímeros condutores favorece o transporte de carga do sistema, tornando o material promissor para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Assim, o presente trabalho de conclusão de curso teve como objetivo a síntese do HTL [Co-Al-Fe-Cl] pelo método co-precipitação a pH constante 8, com posterior síntese eletroquímica da PANi sobre o eletrodo de HTL [Co-Al-Fe-Cl]/GE para aplicação como eletrodos em supercapacitores assimétricos. Desta forma, os difratogramas de raios X do HTL [Co-Al-Fe-Cl] mostraram picos característicos da hidrotalcita (HDL), sendo indexados à estrutura hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m). A imagem do MEV apresentou placas sobrepostas, além da disposição heterogênea. Para aplicação como eletrodos em supercapacitores assimétricos em solução aquosa de Na₂SO₄ (1 mol L⁻¹), o dispositivo GE/HTL/PAni | Na₂SO₄ | AC/GE apresentou uma contribuição faradaica ao processo capacitivo o que resultou em maiores valores de densidade de corrente, capacitância específica de 499,50 F g⁻¹, densidade de energia de 69,38 Wh kg⁻¹ e potência específica de 2,50 kW kg⁻¹, sendo promissores para a aplicação como eletrodos em supercapacitores assimétricos.

Palavras-chave: Compósitos condutores; supercapacitores; polímeros condutores; Hidróxidos duplos lamelares.

ABSTRACT

The energy storage and conversion devices, specially supercapacitors, have stood out by fast storage capacity (low-time discharge) and good cycle stability, when compared to other devices. In this context, the association of lamellar triple hydroxides (LTHs), which are low cost, easy to obtain and have a high surface area, with conductive polymers favors the system's charge transport, making it a promising material for application in energy storage devices. So, this work was based on the LTH [Co-Al-Fe-Cl] synthesis, using the co-precipitation method at constant pH, with subsequent LTH [Co-Al-Fe-Cl]/PAni composite synthesis for application as electrodes in asymmetric supercapacitors. The X-ray diffractograms of LTH [Co-Al-Fe-Cl] indicated hydroxalite characteristic peaks, which are indexed to the hexagonal structure with rhombohedral symmetry (space group R-3m). The SEM image showed overlapping plates, in addition to the heterogeneous arrangement and the presence of nanometric materials on the material's surface. For application as electrodes in asymmetric supercapacitors in aqueous solution of Na₂SO₄ (1 mol/L), the GE/LTH/PAni | Na₂SO₄ | AC/GE device presented a faradaic contribution to the capacitive process, which resulted in higher values of current density, specific capacitance of 499.50 F g⁻¹, energy density of 69.38 Wh kg⁻¹ and specific power of 2.50kW kg⁻¹, promising values for application as electrodes in asymmetric supercapacitors.

Key-words: Conducting composites; supercapacitors; conducting polymers and layered double hydroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama de Ragone.....	13
Figura 2	Levantamento estatístico de publicações sobre supercapacitores usando a palavra-chave supercapacitores no Google Acadêmico (inclui artigos, livros e outras literaturas)	15
Figura 3	Classificação de supercapacitores conforme mecanismo de armazenamento de energia	17
Figura 4	Representação genérica de um supercapacitor.....	17
Figura 5	Esquema de carregamento e descarregamento de uma ELDC	18
Figura 6	Esquema representativo de um pseudocapacitor.....	19
Figura 7	Representação das estruturas lamelares da brucita.....	21
Figura 8	Possíveis áreas de aplicação de HDL.....	21
Figura 9	(a) Unidade de repetição da polianilina na forma conhecida como esmeraldina (b) Reação de dopagem via protonação da forma básica (base esmeraldina) para o sal esmeraldina.....	23
Figura 10	(a) Meio reacional de síntese do HTL [Co-Al-Fe-Cl] durante co-precipitação; (b) Sólido de HTL [Co-Al-Fe-Cl] obtido após filtração; (c) HTL [Co-Al-Fe-Cl] após secagem.....	26
Figura 11	Célula química utilizada para caracterizações do composto HDL[Co-Al-Fe-Cl] e HDL[Co-Al-Fe-Cl]/PAni.....	29
Figura 12	DRX do HDL [Co-Al-Fe-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação à pH constante.....	30
Figura 13	Imagens do MEV do HDL [Co-Al-Fe-Cl].....	31

- Figura 14** Voltamogramas cíclicos reportados a 100 mV s^{-1} em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} dos eletrodos (a)GE/HTL e (b)GE/HTL/PAni à $-0,40$ a $0,60 \text{ V vs. Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}$ (sat)..... **32**
- Figura 15** Em (a) voltamogramas cíclicos referentes ao 5º ciclo voltamétrico registrados a 100 mV s^{-1} e em (b) curvas de carga e descarga do 5º ciclo comparativas dos eletrodos GE/HDL e GE/HDL/PAni em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} de $0,00 \text{ V}$ a $1,00 \text{ V vs. GE/CA}$ na disposição de supercapacitor..... **33**
- Figura 16** Curvas voltamétricas referentes ao 5º ciclo registrados a diferentes velocidades de varredura (de 10 a 100 mV s^{-1}) em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} dos eletrodos (a) GE/HDL e (b)GE/HDL/PAni na presença do aglutinante (PVDF)..... **33**
- Figura 17** Curvas voltamétricas referentes ao 5º ciclo registrados em diferentes velocidades de varredura (de 10 a 100 mV s^{-1}) em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} dos eletrodos (a)GE/HDL e (b)GE/HDL/PAni na ausência do aglutinante (PVDF)..... **34**
- Figura 18** Curvas do 5º ciclo de carga e descarga obtidas com diferentes densidades de corrente aplicada para os eletrodos (a) GE/HDL e (b) GE/HDL/PAni em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} na ausência do aglutinante (PVDF)..... **35**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Parâmetros comparativos dos dispositivos de armazenamento de energia: capacitor, supercapacitor e bateria.....	14
Tabela 2	Reagentes utilizados na síntese do presente trabalho.....	25
Tabela 3	Valores de capacitância específica, densidades de energia e potência, eficiência coulombica e densidade de corrente para os supercapacitores assimétricos estudados.....	36
Tabela 4	Comparação entre valores de capacitâncias de materiais com HDL e/ou PANi reportados em literatura.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C: Capacitância

CA: Carvão ativado

CD: Carga e Descarga

DRX: Difractometria de raios X

EDLC: *Electric double layer capacitor* ou capacitor de dupla camada elétrica

GE: Eletrodo de grafite

HDL: Hidróxido duplo lamelar

HTL: Hidróxido triplo lamelar

LDH: Layered double hydroxide

LIBs: *Lithium ion batteries* ou Baterias de íons Lítio

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

NTC: Nanotubos de carbono

PAni: Polianilina

PDMcT: Poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol

PIC: Polímeros Condutores Intrínsecos

PPi: Polipirrol

PTf: Politiofeno

PVDF: Fluoreto de Polivinilideno

VC: Voltametria cíclica

Vs.: Versus

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E SUAS FONTES.....	12
1.2	SUPERCAPACITORES.....	16
1.3	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	20
1.4	POLÍMEROS CONDUTORES.....	22
2	OBJETIVOS.....	24
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	25
3.2	SÍNTESE DO HTL [Co-Al-Fe-Cl] PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO À pH CONSTANTE.....	25
3.3	SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO COMPÓSITO BINÁRIO.....	26
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO HTL [Co-Al-Fe-Cl] E DO COMPÓSITO HTL [Co-Al-Fe-Cl]/PAni	27
3.4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS DE HTL [Co-Al-Fe-Cl] POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	27
3.4.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO HTL [Co-Al-Fe-Cl] POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	28
3.4.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HTL [Co-Al-Fe-Cl] E DO HTL [Co-Al-Fe-Cl]/PAni	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS DE HTL [Co-Al-Fe-Cl] POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	29
4.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO HTL [Co-Al-Fe-Cl] POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	30
4.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS HTL E HTL/PAni...	31
4.3.1	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS <i>V</i> S. Ag(s)/AgCl(s)/Cl ⁻ (SAT)	31
4.3.2	MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS E CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	32
4.3.3	CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA, DENSIDADE DE ENERGIA E DE POTÊNCIA PARA OS SUPERCAPACITORES ASSIMÉTRICOS.....	36
5	CONCLUSÃO.....	38
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

1.1 Dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia e suas fontes

As fontes de energias renováveis são definidas como aquelas capazes de se regenerar por meios naturais, de forma a serem consideradas inesgotáveis, são exemplos: energia hidrelétrica, solar, eólica e quaisquer outras que sigam essa mesma definição. Em contrapartida, as fontes de energia não-renováveis são recursos naturais que, ao serem utilizados não podem mais ser repostos nem pela natureza, nem pela ação humana, como é o caso dos combustíveis fósseis e os nucleares (LAVEZZO, 2016).

Desta forma, há uma busca constante por fontes de energias renováveis e limpas, em substituição à utilização de combustíveis fósseis, esses que ainda representam cerca de 80% do consumo total de energia do mundo (E *et al.*, 2020). Além disso, levantam-se tanto as questões ambientais quanto as econômicas, uma vez que, a queima dos combustíveis fósseis contribui diretamente para mudanças climáticas e os custos financeiros envolvidos nesse processo são elevados por conta do esgotamento e distribuição geográfica desigual de recursos naturais (RAZA *et al.*, 2018).

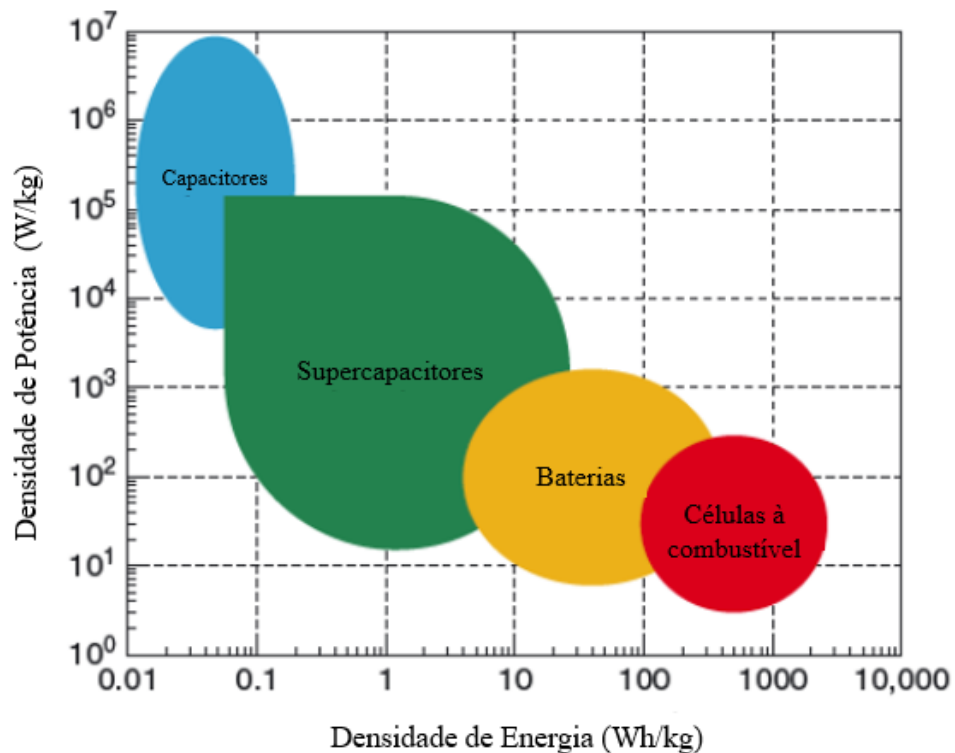
Diante da problemática citada e desde a assinatura do Protocolo de Kyoto, os governantes dos países de todo o mundo buscam pelo desenvolvimento e customização de fontes de energias que emitam menos, ou quase nenhuma, quantidades de carbonos à atmosfera e que sejam viáveis economicamente (FAROOQ; AHMED e SHAHBAZ, 2022). Nos últimos anos, as baterias de íons de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+), células a combustíveis e supercapacitores, foram estudados como peça principal do desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento e conversão de energia mais sustentável em termos de redução do consumo e impacto ambiental (CHEN *et al.*, 2021).

Com o desenvolvimento de novas tecnologias de armazenamento e conversão de energia surgem, também, desafios acerca de tais avanços, como uma cinética lenta e sobrepotência que acabam por consumir energia extra, vida útil curta dos dispositivos, manutenção da densidade de energia, além da eficiência em uma ampla faixa de temperatura e potencial (QIU *et al.*, 2020).

Dentre esses dispositivos, os supercapacitores, em específico, têm chamado atenção devido à sua rápida capacidade de armazenamento, ou seja, baixo tempo de descarga e boa estabilidade cíclica quando comparados com as baterias (REZENDE; BORGES e PEREIRA, 2022), mas empiricamente não alcançam valores de densidade de

energia semelhantes às baterias e nem densidades de potências semelhantes aos capacitores. Ademais, segundo Saraganpani e colaboradores (SARAGANPANI *et al.*, 1990) espera-se que o tempo de vida seja superior ao das baterias (maior do que 10^5 ciclos de carga e descarga galvanostáticos) devido a minimização da ocorrência de reações químicas de transferência de carga, conforme se observa no diagrama de Ragone apresentado na Figura 1.

Figura 1: Diagrama de Ragone



FONTE: Adaptado de [ERGIN ŞAHIN; BLAABJERG; SANGWONGWANICH, 2020]

O Diagrama de Ragone identifica a relação entre os valores de densidades de potência e energia atingidas pelos dispositivos de armazenamento e conversão de energia que já foram estudados. Cabe ressaltar que, os materiais estudados podem ultrapassar os valores presentes no Diagrama, mesmo em termos de densidade de energia ou, mesmo, em densidade de potência (BEYERS; BENSMANN; HANKE-RAUSCHENBACH, 2023). Especialmente, quando há um controle na quantidade de material utilizado, bem como, no controle de espessuras de camada de síntese e a morfologia, como observado nos trabalhos estudados por pesquisadores da Universidade Federal de Uberlândia (FAGUNDES *et al.*, 2019; XAVIER *et al.*, 2019).

No quesito, materiais nanoestruturados e pequenas quantidades utilizadas, a fim de miniaturização dos dispositivos de armazenamento e conversão de energia, Canobre e colaboradores (CANOBRE *et al.*, 2015) estudaram o revestimento de nanotubos de carbonos (NTC) por polipirrol (PPi), por síntese química (não controlado) e eletroquímica (controlado) e observaram que a síntese controlada, bem como a espessura de polímero e quantidade de materiais melhoram significativamente as respostas eletroquímicas dos supercapacitores. Os pesquisadores obtiveram capacitância específica de 528 F g⁻¹ após 50 ciclos de carga e descarga e potência específica de 29 kW kg⁻¹ (valor que varia de 10⁴-10⁵ W kg⁻¹ próximos aos limites máximos apresentados na Figura 1 para supercapacitores).

Além disso, na Tabela 1 estão descritos alguns parâmetros específicos de comparação entre os capacitores, supercapacitores e baterias. Os capacitores e supercapacitores se destacam, em relação à bateria, em quase todos os quesitos, menos em valores de densidade de energia (como observado no Diagrama de Ragone, Figura 1), sendo que, entre os dois primeiros dispositivos, o supercapacitor se torna o mais promissor em termos de capacitância teórica, densidade de potência e densidade de energia.

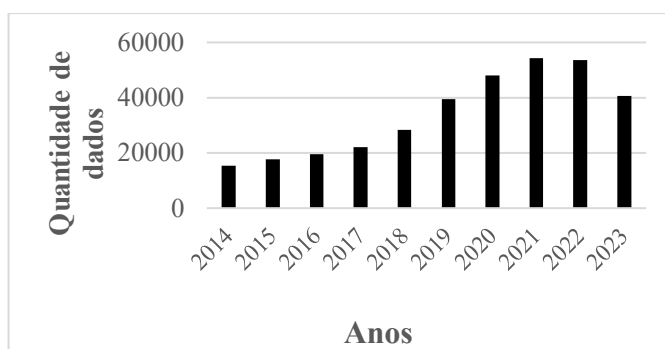
Tabela 1: Parâmetros teóricos comparativos dos dispositivos de armazenamento de energia: capacitor, supercapacitor e bateria

PARÂMETROS	CAPACITOR	SUPERCAPACITOR	BATERIA
Mecanismo de armazenamento de carga	Físico (eletrostático)	Tanto física quanto química (formação eletrostática de dupla camada e transferência de carga Faradaica)	Química (reação redox)
Capacitância (F)	<2,5	500–3000	Não aplicável
Densidade de Energia (Wh/kg)	<0,1	1–10	10–100
Densidade de potência (W/kg)	>10000	500–10000	<1000
Tempo de carregamento	10 ⁻⁶ –10 ⁻³ s	1–10s	10 ⁻³ –10 ⁻⁴ s
Tempo de descarga	10 ⁻⁶ –10 ⁻³ s	1–10s	10 ⁻³ –10 ⁻⁴ s
Eficiência Coulombiana	~ 100%	85–98%	70–85%
Ciclo de vida (em milhares)	Infinito	>500	~1

FONTE: Adaptado de ERGIN ŞAHIN; BLAABJERG; SANGWONGWANICH, (2020).

Por se tratar da combinação de alta potência específica de um capacitor e da alta energia específica de uma bateria (ZHANG *et al.*, 2018), os supercapacitores vêm apresentando um papel de destaque na literatura. O desempenho desses dispositivos apresenta avanços significativos e promissores, o que pode ser evidenciado pela quantidade de trabalhos apresentados ao longo da última década (como ilustrado na Figura 2).

Figura 2: Levantamento estatístico de publicações sobre supercapacitores usando a palavra-chave supercapacitores no Google Acadêmico (inclui artigos, livros e outras literaturas)



FONTE: Google Acadêmico.

O crescente número de publicação nos últimos anos indica que há a preocupação por parte da sociedade científica pelo estudo e aprimoramento de dispositivos. No entanto, muito se tem para ser aperfeiçoado e analisado quando se trata de dispositivos eletroquímicos de armazenamento e conversão de energia. Por isso, faz-se necessário a avaliação de alguns materiais, especialmente, pela associação de dois ou mais, na produção de compósitos condutores com melhorias nas propriedades eletroquímicas, bem como a condutividade, área superficial, reversibilidade redox, dentre outros (FAGUNDES *et al.*, 2019, XAVIER *et al.*, 2019; ZENG, FENG e YUAN, 2021). Ademais, com pacto ambiental assinado em 2015 pelos países membros da Cúpula das Nações Unidas, a Organização das Nações Unidas (ONU) apresentou os chamados Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) como um apelo global para acabar com a pobreza, proteger o meio ambiente e garantir paz e prosperidade da população mundial (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2024). A ODS 7: Energia Limpa e acessível, tem por objetivo garantir o acesso a fonte de energias viáveis, sustentáveis e modernas para todos, e acaba contribuindo também para o alcance da ODS 13 (Ação contra a mudança global do clima), por meio das fontes de energia renováveis.

1.2 Supercapacitores

Os supercapacitores são definidos, inicialmente, como unidades eletrônicas que armazenam energia em circuitos elétricos de forma semelhante aos capacitores e às baterias, sendo diferenciadas pelo mecanismo utilizado para armazenar tal energia (ER SAHIN; BLAABJERG; SANGWONGWANICH, 2020).

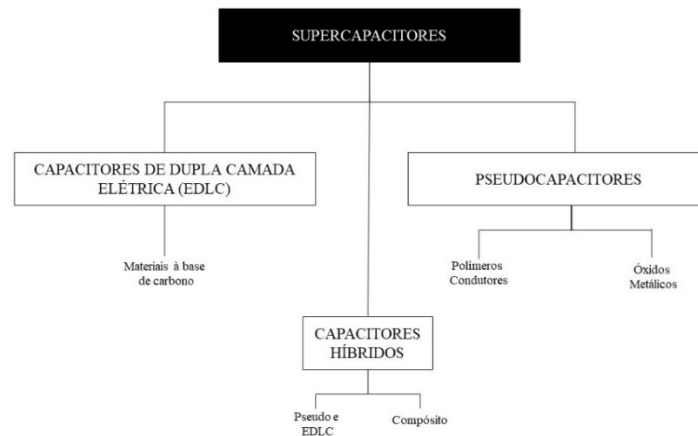
Enquanto, em uma bateria a energia é armazenada por meio de processos eletroquímicos, os capacitores armazenam energia em campos eletrostáticos. Apesar de superiores, em termos de densidade de potência e tempos de carga e descarga, eles possuem uma baixa capacitância específica e densidade de energia. Em face deste baixo desempenho, os supercapacitores apresentam-se como fontes promissoras, uma vez que seus mecanismos de armazenamento de energias se baseiam na formação de uma dupla camada elétrica e/ou na pseudocapacitância.

O mecanismo de armazenamento de energia presente no supercapacitor depende da natureza dos materiais utilizados como eletrodos. Nos materiais carbonáceos, por exemplo, ocorrem, na maioria das vezes, o carregamento da dupla camada elétrica (semelhante aos capacitores) (CANOBRE *et al.*, 2015) e os óxidos e hidróxidos de metais de transição e polímeros condutores apresentam uma pseudocapacitância advinda dos processos faradaicos (oxidação e redução) com neutralização por parte de contra íons (XAVIER *et al.*, 2019).

Além disso, a associação entre os materiais (carbonáceos com polímeros condutores, por exemplo) na produção de compósitos pode proporcionar a junção de processos capacitivos e faradaicos, sendo neste caso denominados de capacitores híbridos (FAGUNDES *et al.*, 2019, XAVIER *et al.*, 2019). Assim, as classificações dos supercapacitores encontra-se ilustrados na Figura 3 (KHAN *et al.*, 2024).

A Figura 3 apresenta a versatilidade dos supercapacitores, dividindo-se em capacitores de dupla camada elétrica (EDLC), pseudocapacitores e capacitores híbridos ou assimétricos. Tais divisões demonstram a importância dos estudos acerca de materiais para tal aplicação. Diante o exposto, os supercapacitores se tornam uma maneira viável como dispositivos de alta tecnologia e alto desempenho por permearem entre as baterias e os capacitores.

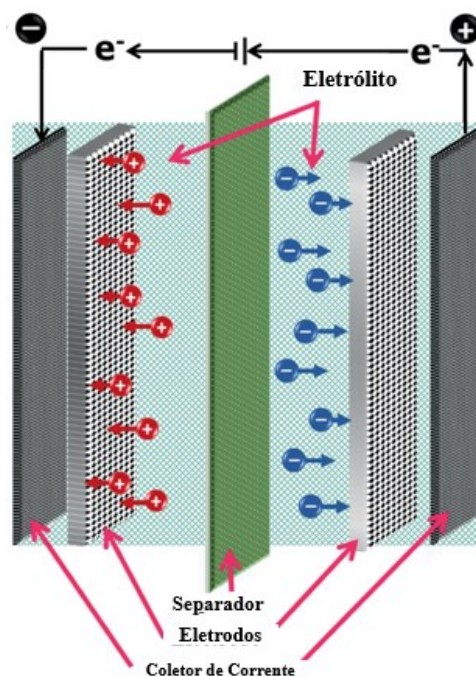
Figura 3: Classificação de supercapacitores conforme mecanismo de armazenamento de energia



Fonte: Adaptado de REZENDE; BORGES; PEREIRA (2022).

A Figura 4 apresenta, de forma genérica, a estrutura de um supercapacitor, formada pelos eletrodos, eletrólito, separador e coletor de corrente. Sua grande área eletroquimicamente ativa, quando comparado a sistemas como baterias e capacitores, acarreta um maior armazenamento de carga, sendo essa uma de suas características mais relevantes e que despertam atenção para tais associações (REECE; LEKAKOU e SMITH, 2020).

Figura 4: Representação genérica de um supercapacitor

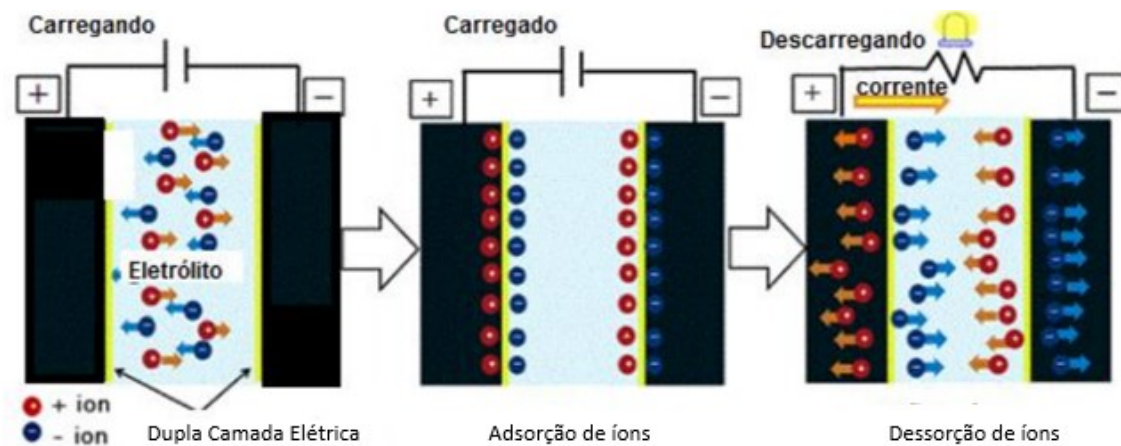


FONTE: Adaptado de SINHA, KAR (2021)

Em um supercapacitor do tipo EDLC (capacitor de dupla camada elétrica) ocorre apenas separação de carga eletrostática, devido à polarização na interface entre eletrodo e eletrólito (adsorção de íons) (REZENDE; BORGES; PEREIRA, 2022). Neste caso, não há qualquer transferência de carga na interface (processo faradaico) e é totalmente reversível, resultando em dispositivos eficientes, com processos eletroquímicos rápidos e de longa vida útil.

O dispositivo EDLC recebe este nome exclusivamente pela formação na interface entre eletrodo e eletrólito de duas camadas de cargas opostas ao carregá-lo (ENDO, 2017). Na Figura 5 encontra-se ilustrado o conceito de dupla camada elétrica. Portanto, porosidade e área superficial são propriedades de extrema importância para alcançar capacitâncias significativamente altas nesse tipo de dispositivo (KHAN *et al.*, 2024).

Figura 5: Esquema de carregamento e descarregamento de uma ELDC

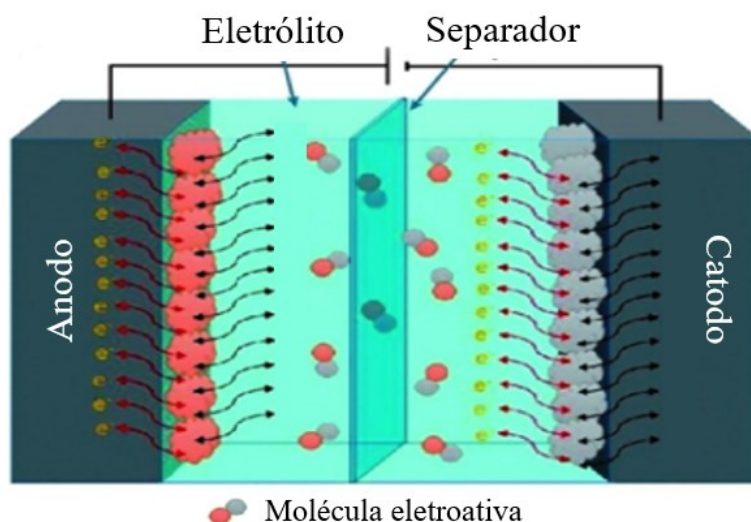


FONTE: Adaptado de ENDO (2017).

Enquanto isto, nos pseudocapacitores, além da separação de carga eletrostática, ocorre processos eletroquímicos de transferência eletrônica, advindas das reações faradaicas reversíveis (ENDO, 2017). Neste tipo de processo há armazenando de cargas por meio de reações de oxidação e/ou redução que envolve a transferência eletrostática de cargas entre eletrodo e eletrólito.

Além disso, quando há uma variação de potencial aplicada ao eletrodo de um pseudocapacitor, ocorre oxidação e/ou redução, com a passagem de carga pela camada dupla, resultando em corrente faradaica. Tal processo faradaico acarreta em pseudocapacitores com densidades de energias maiores (ERGIN SAHIN; BLAABJERG; SANGWONGWANICH, 2020).

Figura 6: Esquema representativo de um pseudocapacitor



FONTE: Adaptado de MUZAFFAR et al., (2019).

No momento da confecção de um supercapacitor é necessário levar em consideração que seu desempenho é extremamente afetado pelas propriedades eletroquímicas dos materiais que o compõe, assim como pela interação entre eles (REZENDE; BORGES e PEREIRA, 2022). Os componentes, tais como, eletrodos (anodos e catodos), separadores e eletrólitos têm sido foco de desenvolvimento de tecnologias a fim de aperfeiçoar o desempenho dos supercapacitores, como também reduzir o custo de sua fabricação (MENSAH-DARKWA *et al.*, 2019).

Nanopartículas de Bi_2O_3 revestidas homoganeamente pelo polipirrol (PPi) mostraram perfis predominantemente capacitivos e altos valores de capacitância específica de 634 F g^{-1} a 3 A g^{-1} após 50 ciclos de carga e descarga, no intervalo de potencial de $-0,30\text{V}$ a $0,70\text{V}$ em 1 mol/L de Na_2SO_4 , demonstrando que, o controle da quantidade de material é de fundamental importância para a produção de dispositivos com alto desempenho e uma possível miniaturização de dispositivos eletrônicos de armazenamento e conversão de energia (XAVIER *et al.*, 2019).

No mais, ao considerar o desenvolvimento de materiais para eletrodos, os hidróxidos duplos lamelares (HDL), de forma genérica, possuem alta capacitância específica teórica, baixo custo, simples preparo, composição controlável e por vezes podem ser preparados por meio da recuperação de outros materiais, como nos trabalhos de Freitas (2017, 2023) onde a síntese do HTL [Co-Mn-Al-Cl] foi realizada pela lixiviação do material catódico de baterias de íons lítio exauridas.

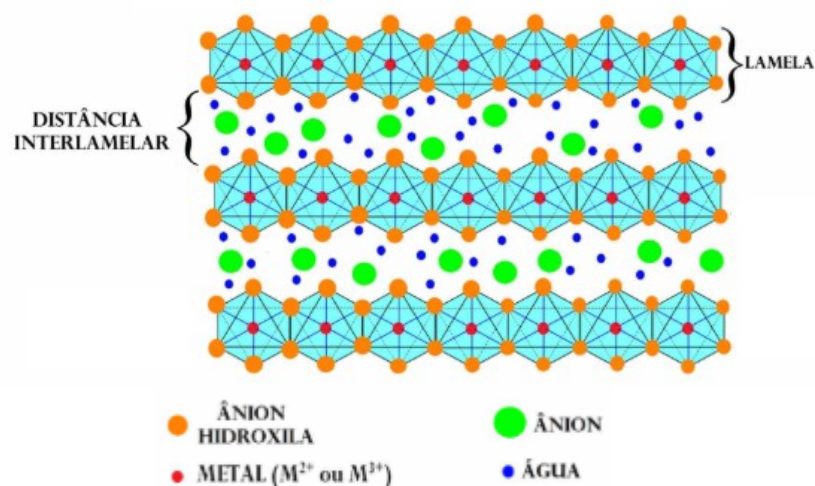
1.3 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) foram reportados em 1998 por Crepaldi e Valim como os minerais da família das argilas aniônicas. Os HDL são conhecidos pelo termo “argila aniônica” devido à possibilidade de intercalação de espécies aniônicas no espaço interlamelar dos hidróxidos de metais de transição bivalentes e trivalentes com estrutura do tipo Hidrotalcita (FARIAS, 2011).

Tais compostos são representados pela fórmula geral: $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}OH_2]^+ A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$, em que M^{II} se refere a um cátion bivalente, M^{III} representa um cátion trivalente e A^{m-} representa o ânion intercalado com carga $m-$. Matrizes contendo diferentes metais ou mesmo metal com diferentes estados de oxidação também resultam em compostos semelhantes ao HDL (WYPYCH; GUADALUPE e ARÍZAGA, 2005), sendo que as combinações de HDL sintéticos com metais de transição não se limitam a sistemas binários, há a ocorrência de HDL ternários (HTL) e até mesmo quaternários (MACEDO, 2017), de forma que os HTLs se mostram com desempenho superior aos HDL, devido à sua diversidade estrutural, alta capacidade específica e espécies reativas (LI et al., 2023).

A estrutura do Hidróxido Duplo Lamelar é derivada da brucita, conforme apresentado na Figura 7, sendo formado por camadas (lamelas), onde se encontram os cátions bi e trivalentes, e no domínio interlamelar encontram-se os ânions e as moléculas de água (CARDOSO, 2019). No mineral brucita, o magnésio (Mg) encontra-se no centro de um octaedro, cercado de hidroxilas que se unem por ligação de hidrogênio a outros octaedros resultando em uma lamela neutra. Quando há a substituição do cátion bivalente por um trivalente, a lamela apresenta cargas positivas, que são neutralizadas pelos ânions presentes no domínio interlamelar (BENÍCIO *et al.*; 2015), o que torna os HDL materiais promissores para a realização de trocas iônicas entre os HDL e o meio reacional onde se encontram. (XU et al., 2024).

Figura 7: Representação das estruturas lamelares da brucita

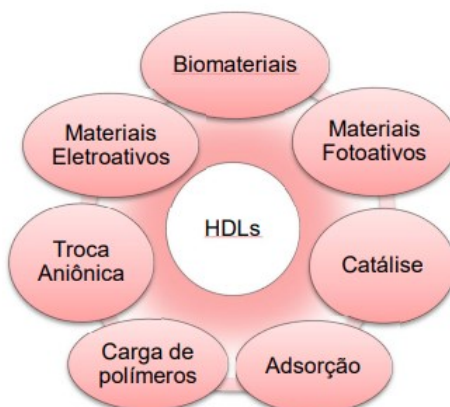


FONTE: Adaptado de FREITAS (2017)

Na literatura são encontrados trabalhos científicos com HDL intercalados com ânions inorgânicos simples, porém há a possibilidade de intercalação de espécies orgânicas levando a uma vasta gama de aplicações (MACEDO, 2017). No entanto, dependerá da composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas dos HDL (as aplicações estão indicadas na Figura 8) (FREITAS, 2017).

Dentre as possíveis aplicações para os HDL, a utilização deste como eletrodo para supercapacitores se torna promissora por conta de sua estrutura porosa e lamelar, que proporciona elevada área superficial e suas propriedades faradaicas (ZHANG *et al.*, 2024), sendo ajustável a distância entre lamelas e apresenta alta capacitância específica teórica.

Figura 8: Possíveis áreas de aplicação de HDL



FONTE: MACEDO (2017)

Dentre as possibilidades de HDL, aqueles baseados em metais de transição são considerados os mais promissores como catodo para dispositivos de armazenamento e conversão de energia por conta de seus componentes químicos ajustáveis, fácil troca de ânions interlamelares, boa capacidade de troca iônica e alta capacitância específica teórica (WANG *et al.*, 2023).

Em seu relato, Li e colaboradores (LI *et al.*, 2024) apresentaram a síntese de um hidróxido duplo lamelar com os metais níquel (Ni) e cobalto (Co) dopados com vanádio (V), a fim de aumentar a densidade de energia do material e aplicar como eletrodos em supercapacitores, alcançando uma capacitância específica de 1835 F g^{-1} a 1 A g^{-1} , mantendo uma estabilidade de 70% após 5000 ciclos, e $60,9 \text{ Wh kg}^{-1}$ de densidade de energia e 800 W kg^{-1} de densidade de potência. Enquanto isto, no trabalho de Li *et al.* (2023) demonstrou que o composto ternário Hidróxido triplo lamelar (HTL) de $[\text{Co-Ni-Fe}]\text{MoS}_2$ apresentou uma capacidade específica de $286,11 \text{ mAh g}^{-1}$ a 1 A g^{-1} após 10.000 ciclos de carga e descarga, sugerindo que os HDL ternários ou HTLs exibem desempenhos promissores para aplicação em dispositivos de armazenamento e conversão de energia.

Os compostos de HDL, apresentam excelente desempenho eletroquímico quando aplicados a supercapacitores por conta das propriedades intrínsecas dos materiais, porém ainda apresentam baixa condutividade eletrônica (WANG; LIN e SHEN, 2016). Desta forma, faz-se necessário o uso de polímeros condutores, tais como a polianilina (PAni), que apresenta fácil síntese e obtenção, alta condutividade eletrônica, boa pseudocapacitância e morfologia controlável. A adição da PAni aos HDL é significativa uma vez que o polímero condutor consegue permear entre as lamelas e melhorar a condutividade eletrônica dos (WANG, et al., 2023).

1.4 Polímeros condutores

Os polímeros condutores subdividem-se em duas categorias: polímeros condutores extrínsecos (obtidos pela com a inserção de cargas condutivas à matriz polimérica) e polímeros condutores intrínsecos (PIC). Os PICs se tornam condutores após serem submetidos a um processo de dopagem específico, sendo os mais estudados o politiofeno (PTf), o polipirrol (PPi) e a polianilina (PAni) (LIMA *et al.*, 2018).

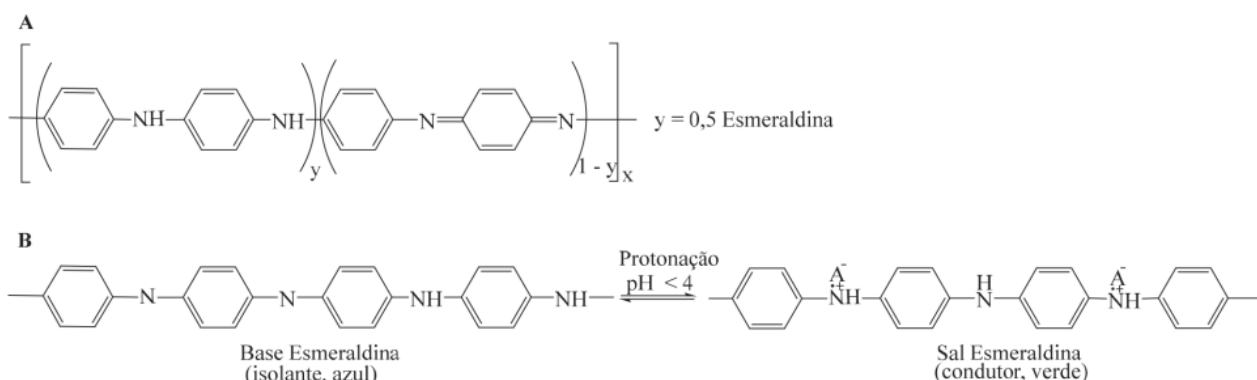
A capacidade de condução eletrônica destes polímeros deve-se pela estrutura do polímero, constituído pela conjugação de ligações simples e duplas alternadas, mas

também ao processo de adição de cargas, de forma que os elétrons presentes nas ligações C=C são retirados ou adicionados para que haja a movimentação dos elétrons (RIBEIRO e MORTIMER, 2015).

Dentre os polímeros condutores, a PANi se destaca por conta de suas propriedades eletrônicas e seu baixo custo, além de possuir boa estabilidade térmica, facilidade de síntese (KAZEMI *et al.*, 2021) e possibilitar um amplo leque de aplicações (VARGAS, 2018).

A polianilina é obtida por meio da polimerização da anilina pelo processo de oxidação via química (usando um agente oxidante) ou eletroquímica (pela aplicação de um potencial/corrente), e formada por unidades de repetição que contém uma forma reduzida (dois anéis benzenóides) e outra oxidada (um anel quinóide e um benzenóide) (Figura 9), sendo que a forma chamada de esmeraldina, quando dopada por protonação, alcança os maiores valores de condutividade elétrica.

Figura 9 – (A) Unidade de repetição da polianilina na forma conhecida como esmeraldina. (B) Reação de dopagem via protonação da forma básica (base esmeraldina) para o sal esmeraldina



FONTE: VARGAS, 2018

Em recente trabalho, Wang e colaboradores (2023) sintetizaram HDL[NiCo₂Al_x] revestidos com PANi para aplicação em supercapacitores e alcançaram valores de capacitância específica de 1630 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ após 8000 ciclos de carga e descarga, o que comprova que a síntese do compósito (associação entre PANi e HDL) melhora as propriedades condutoras do HDL, tornando promissora a aplicação como eletrodos em supercapacitores.

2. OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar eletroquimicamente o compósito HTL[Co-Al-Fe-Cl]/PAni para possível aplicação como eletrodos em supercapacitores assimétricos.

De forma detalhada, podemos sistematizar os objetivos do trabalho em:

- Caracterizar estruturalmente as amostras do compósito HTL[Co-Al-Fe-Cl] por difração de raios X;
- Caracterizar morfológicamente as amostras do compósito HTL[Co-Al-Fe-Cl] por microscopia eletrônica de varredura;
- Caracterizar eletroquimicamente os compósitos HTL[Co-Al-Fe-Cl]/PAni e HTL[Co-Al-Fe-Cl] por voltametria cíclica;
- Realizar testes de carga e descarga utilizando o compósito HTL[Co-Al-Fe-Cl]/PAni para averiguar a possível aplicação em supercapacitores assimétricos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados

Os reagentes utilizados em sínteses e medidas, e suas respectivas fórmulas moleculares estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese do presente trabalho

Reagente	Fórmula Molecular	Fornecedor	Grau de Pureza
Anilina	C_6H_7N	Sigma-Aldrich	P.A
Cloreto de Alumínio hexaidratado	$Al(Cl_3) \cdot 6H_2O$	Neon	P.A.
Cloreto de Cobalto hexaidratado	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Exodo	P.A.
Cloreto de Ferro tetraidratado	$Fe(Cl)_2 \cdot 4H_2O$	Vetec	P.A.
Cloreto de Sódio	$NaCl$	Vetec	P.A.
Flureto de Polivinilideno	$-(C_2H_2F_2)_n-$	Sigma-Aldrich	P.A.
Hidróxido de sódio	$NaOH$	Sigma-Aldrich	P.A.
Isopropanol	C_3H_8O	Dinamica	P.A.
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	Dinamica	P.A.

3.2 Síntese do HTL [Co-Al-Fe-Cl] pelo método de co-precipitação a pH constante

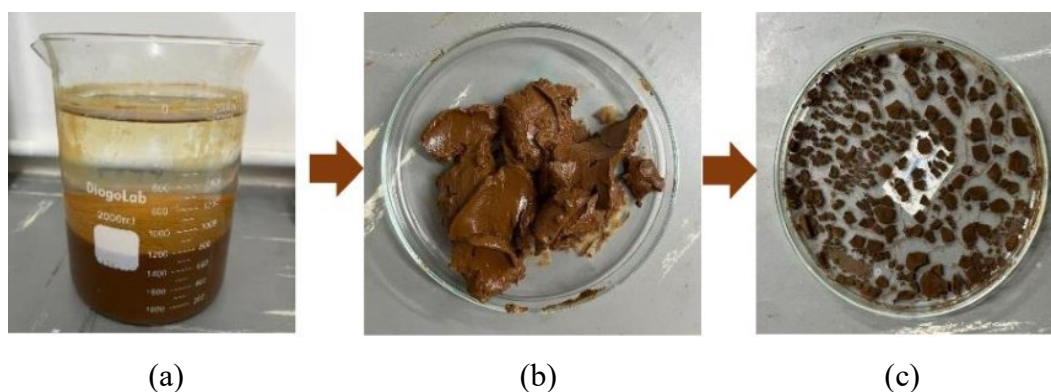
A síntese do HTL foi realizada seguindo a metodologia utilizada por Freitas (2017), em melhoria a síntese de Feitknecht em 1933 (primeira síntese de Hidróxido Duplo Lamelar pelo método de co-precipitação). Então o HTL[Co-Al-Fe-Cl] foi sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante $8,0 \pm 0,5$.

Para obter o HTL, uma solução aquosa de 500 mL contendo 1 mol L^{-1} de cloreto de cobalto II hexaidratado $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 1 mol L^{-1} de cloreto de ferro II tetraidratado $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ e 1 mol L^{-1} de cloreto de alumínio nonaidratado $AlCl_3 \cdot 9H_2O$ foi preparada contendo os reagentes (cátions Co^{2+} , Al^{3+} e Fe^{2+} para uma razão molar de 1:1:1). Essa solução foi adicionada, gota a gota, a uma solução aquosa de cloreto de sódio $NaCl$ ($0,0625 \text{ mol L}^{-1}$) sob agitação vigorosa e à temperatura ambiente.

Posteriormente, uma solução de hidróxido de sódio NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizada para manter o pH constante ($8 \pm 0,5$). A solução foi mantida sob agitação por 24 h, o precipitado foi então filtrado, lavado e colocado para secar em estufa ($60-80 \text{ }^\circ\text{C}$) por 48 h e, após tal período, o pó resultante foi macerado. Por fim o material final foi peneirado para padronizar o tamanho da partícula.

O procedimento para a obtenção dos HTLs encontra-se ilustrados na Figura 9a-c. As fotos mostram o meio reacional da síntese (Fig. 10(a)) contendo os íons e a solução de NaOH; o precipitado úmido, semelhante à argila (na Fig. 10(b)), e o material obtido após secagem (Fig. 10(c)).

Figura 10: (a) Meio reacional de síntese do HTL [Co-Al-Fe-Cl] durante co-precipitação; (b) Sólido de HTL [Co-Al-Fe-Cl] obtido após filtração; (c) HTL [Co-Al-Fe-Cl] após secagem



Fonte: Autoria própria.

3.3 Síntese eletroquímica do composto binário

O composto de HTL [Co-Al-Fe-Cl]/PAni foi sintetizado a partir da eletropolimerização da anilina no eletrodo de grafite contendo HTL [Co-Al-Fe-Cl] previamente pintado, aderido à superfície do eletrodo por meio da confecção de um filme.

Para a aderência do HTL foi disperso cerca de 2 mg de HTL (material eletroativo) em 1 mL de isopropanol e, com o auxílio de um pincel foi pintado cerca de 1 cm^2 da área do eletrodo de grafite (GE) pela suspensão de HTL + isopropanol, sendo essa uma metodologia utilizada pelo grupo de pesquisa. O eletrodo foi deixado em atmosfera ambiente até total evaporação do isopropanol.

A partir dos eletrodos pintados contendo HTL [Co-Al-Fe-Cl], confeccionou-se o composto binário. Sendo que a eletropolimerização da anilina ocorreu no eletrodo

de GE contendo HTL [Co-Al-Fe-Cl], utilizando uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos: um eletrodo de grafite como eletrodo de trabalho, um eletrodo de grafite de área geométrica de 1,0 cm² como contra eletrodo e um eletrodo de referência de Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(sat). O eletrólito utilizado em todas as reações de polimerização foi 1 mol L⁻¹ de HCl contendo 1 mol L⁻¹ de NaCl, na qual adicionou-se 1,34 mL de anilina (0,14 mol L⁻¹).

A eletropolimerização da anilina sob o eletrodo pintado contendo HTL [Co-Al-Fe-Cl] foi feita pela técnica de voltametria cíclica, utilizando-se um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT30. O primeiro ciclo voltamétrico foi aplicado entre -0,2 e 1,0 V *vs.* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(sat) a uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Esta baixa velocidade de varredura empregada no primeiro ciclo voltamétrico de -0,2 V a 1 V, favorece à oxidação de cátions radicalares, precursores da eletropolimerização [Fagundes, 2020]. Para os demais 9 ciclos utilizou-se um intervalo de potencial entre -0,2 e 0,8 V *vs.* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(sat) a 50 mV s⁻¹.

3.4 Caracterização do HTL [Co-Al-Fe-Cl] e do compósito HTL [Co-Al-Fe-Cl]/PAni

O HTL [Co-Al-Fe-Cl] foi caracterizado utilizando-se as seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), voltametria cíclica (VC), microscopia eletrônica de varredura (MEV). Já o desempenho eletroquímico dos eletrodos foi avaliado por VC e carga e descarga (CD) na forma de dispositivo simulando um supercapacitor assimétrico.

3.4.1 Caracterização estrutural das amostras de HTL [Co-Al-Fe-Cl] por difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de raios X Shimadzu XRD6000, radiação Cu K α $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ com as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de 1° min⁻¹, na faixa de valores 2 θ de 20 a 60°. As amostras foram preparadas prensando-se o pó sobre o porta-amostra de alumínio.

3.4.2 Caracterização morfológica do HTL [Co-Al-Fe-Cl] por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo 3000, com tensão de operação de 10 kV. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora.

3.4.3 Caracterização eletroquímica do HTL [Co-Al-Fe-Cl] e do HTL [Co-Al-Fe-Cl]/PAni

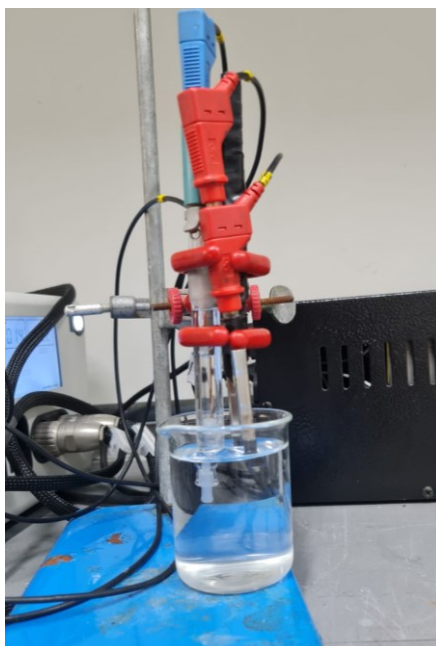
Em todas as caracterizações eletroquímicas do HTL e do HTL/PAni foi utilizada uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos: um eletrodo de grafite como eletrodo de trabalho com o material de estudo, um eletrodo de grafite e/ou GE com carvão ativado (CA) como contra eletrodo (e também como eletrodo de referência, no dispositivo) e um eletrodo de referência de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(\text{sat})}$. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT30.

O contra eletrodo GE com carvão ativado foi deixado em uma solução de KOH 1 mol L^{-1} por 1 h (para ativar os sítios ativos da superfície do carbono e posteriormente na solução de Na_2SO_4 para que a solução adentrasse nas cavidades do grafite).

Realizou-se a caracterização eletroquímica do HTL [Co-Al-Fe-Cl] e do HTL [Co-Al-Fe-Cl]/PAni por voltametria cíclica, aplicando-se 5 ciclos voltamétricos a 100 mVs^{-1} , em um intervalo de potencial de $-0,4$ a $0,6 \text{ V vs. Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(\text{sat})}$, sendo que todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente em Na_2SO_4 .

Para o dispositivo simulando um supercapacitor assimétrico foram colocados como eletrodo de trabalho os materiais em estudos, suportados sobre grafite, e como contra eletrodo/eletrodo de referência foi utilizado o carvão ativado suportado sobre grafite. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os dispositivos foram caracterizados de 0 a 1 V em solução aquosa de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com variações nas velocidades de varreduras 10 a 100 mV s^{-1} .

Figura 11: Célula química utilizada para caracterizações do HTL [Co-Al-Fe-Cl] e compósito HTL[Co-Al-Fe-Cl]/PAni



FONTE: Autoria própria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

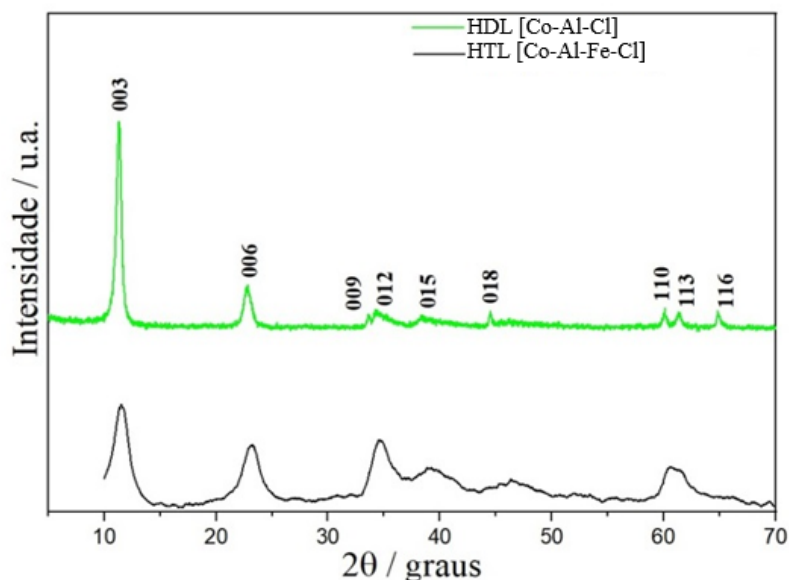
4.1. Caracterização estrutural das amostras de HTL [Co-Al-Fe-Cl] por difração de raios X (DRX)

O resultado do DRX do HTL [Co-Al-Fe-Cl] foi comparado com o HDL [Co-Al-Cl] (em verde) obtido por controle de proporções molares de metais (2:1 de bivalente em relação com o trivalente), uma vez que os metais de transição utilizada na síntese são comuns a este trabalho. Então no difratograma do HTL [Co-Al-Fe-Cl] de referência observam-se picos de difração bem definidos correspondentes às reflexões (003), (006), (012), (015), (018) e (110), sendo indexadas à estrutura hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m), que se assemelham à hidrotalcita, de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS N°. 14-191).

O difratograma de raios X, apresentado na Figura 12 da amostra HTL [Co-Al-Fe-Cl] (em preto) mostrou picos de difração mais largos, porém nas mesmas posições de 2θ dos picos de difração do HDL de referência (em verde). O alargamento dos picos

pode ser associado às estruturas nanométricas e/ou da sobreposição aleatória das placas pelo material (BRANDÃO, 2022)

Figura 12: DRX do HTL [Co-Al-Fe-Cl] sintetizado pelo método de co-precipitação à pH constante



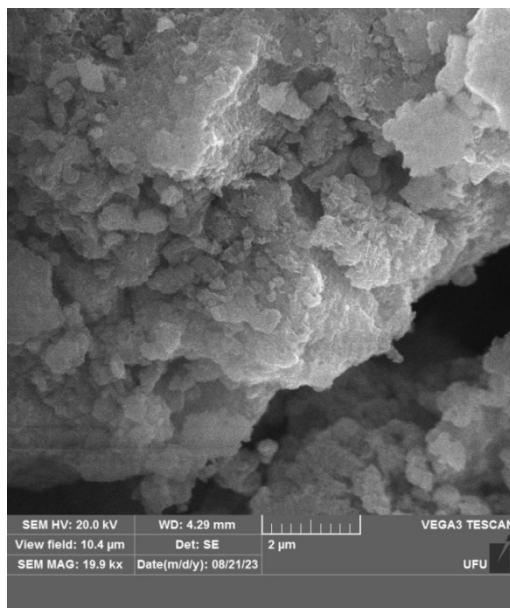
FONTE: Autoria própria.

4.2. Caracterização morfológica do HTL [Co-Al-Fe-Cl] por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEVs, na Figura 13, exibida em ampliação de 20 mil vezes, constataram a presença de placas sobrepostas de maneira aleatória para o HTL [Co-Al-Fe-Cl] sintetizado neste trabalho. Embora característico de hidróxido duplo lamelares, conforme afirmado por Crepaldi e Valim (1998), há uma disposição heterogênea das placas ao longo do material.

Estas placas dispostas aleatoriamente corroboram com o alargamento dos picos presentes no DRX (em preto na Fig. 12). Uma vez que indicou uma estrutura não organizada das placas e materiais nanométricos aglomerados na forma de estruturas compactadas, bem como a presença de partículas com bordas arredondadas de tamanhos irregulares, as quais são relatadas na literatura (BRANDÃO, 2022).

Figura 13: Imagem do MEV do HTL [Co-Al-Fe-Cl]



Fonte: Autoria própria

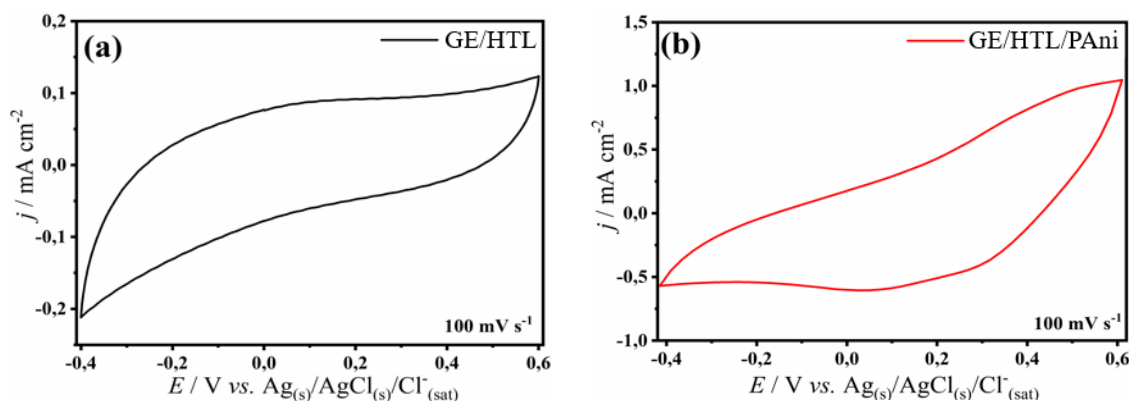
4.3. Caracterizações eletroquímicas dos eletrodos HTL e HTL/PAni

4.3.1. Caracterização eletroquímica dos eletrodos *vs.* Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻(sat)

Os eletrodos GE/HTL e GE/HTL/PAni foram caracterizados eletroquimicamente por VC em solução aquosa de Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹, em intervalo de potencial de -0,40 a 0,60 V *vs.* Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻(sat), a 100 mVs⁻¹ após 5 ciclos voltamétricos. A caracterização por VC visou avaliar quais processos predominavam na superfície do eletrodo de trabalho: capacitivos ou faradaicos.

Os voltamogramas cíclicos das Fig. 14(a) e (b) mostraram um predomínio do processo capacitivo para o GE/HTL e do processo faradaico para o GE/HTL/PAni com valores de densidade de corrente significativamente maiores do que os obtidos para o GE/HTL. Este fato pode ser explicado pela presença da PAni eletrodepositada sobre o GE/HTL. A PAni, sendo um polímero condutor, apresenta processos redox referentes à transição da leucoesmeraldina a esmeraldina e vice-versa, os quais favorecem o armazenamento e a conversão de energia, ocasionando uma melhora no desempenho eletroquímico do dispositivo de supercapacitor.

Figura 14: Voltamogramas cíclicos reportados a 100 mV s^{-1} em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} dos eletrodos (a)GE/HTL e (b)GE/HTL/PAni à $-0,40$ a $0,60 \text{ V vs. Ag(s)/AgCl(s)/Cl}^{-1}_{(\text{sat})}$.



Fonte: Autoria própria

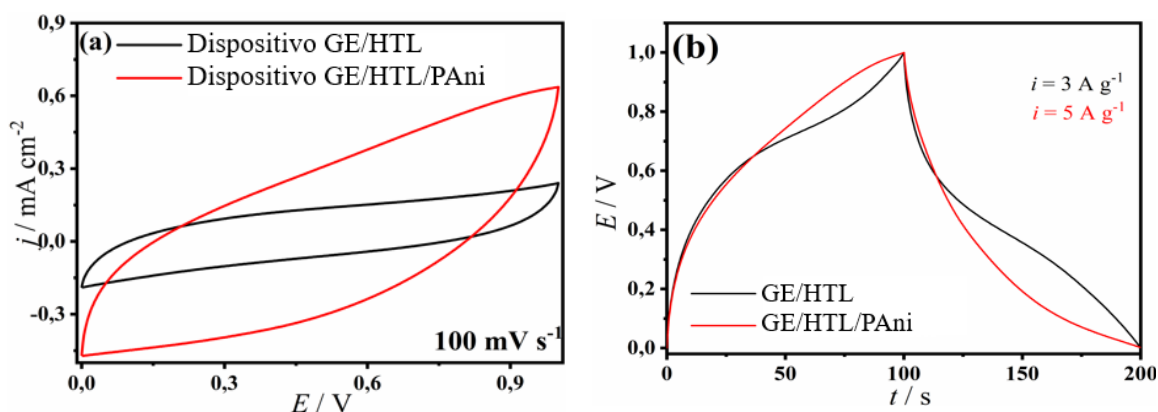
4.3.2. Montagem dos dispositivos e caracterizações eletroquímicas

Após as caracterizações eletroquímicas, os eletrodos foram dispostos, em célula eletroquímica contendo dois eletrodos: eletrodo de trabalho o GE/HTL/PAni e o contra eletrodo/eletrodo de referência de GE/CA em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} . Para os estudos dos dispositivos foram utilizados materiais com e sem PVDF (aglutinante na proporção de 15% e 85% de material ativo (m/m)).

Os dispositivos comparativos com PVDF, Fig. 15(a) e (b), indicaram perfis predominantemente capacitivos, porém mais resistivos para os eletrodos de GE/HTL/PAni na Fig. 15(a)), os quais apresentaram uma inclinação em torno de 45° das curvas voltamétricas. Esta resistência ôhmica do sistema pode ser atribuída pela associação do PVDF ao HTL, intensificando o caráter isolante destes materiais e bloqueando a migração dos contra íons para o interior da matriz polimérica da PAni.

Na Fig. 15(b), estão os testes de carga e descarga para os dispositivos com as diferentes densidades de correntes ajustadas para que ocorressem no mesmo tempo. Nas curvas foi observada uma diferença na estabilidade dos processos de intercalação de íons na estrutura dos materiais. Para o GE/HTL o processo aparenta ser mais controlado do que para GE/HTL/PAni durante a intercalação/desintercalação dos íons SO_4^{2-} e Na^+ durante o ciclo de carga e descarga. No eletrodo de GE/HTL/PAni a relaxação da cadeia polimérica da PAni resultou em uma queda acentuada do potencial no processo descarga em comparação ao do GE/HTL.

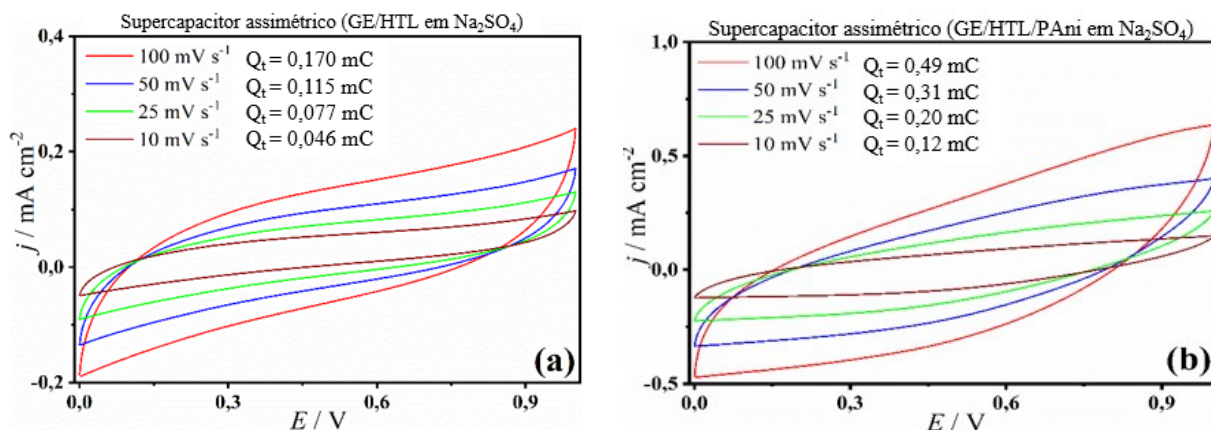
Figura 15: Em (a) voltamogramas cíclicos referentes ao 5º ciclo voltamétrico registrados a 100 mV s^{-1} e em (b) curvas de carga e descarga do 5º ciclo comparativas dos eletrodos GE/HTL e GE/HTL/PAni em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} de $0,00 \text{ V}$ a $1,00 \text{ V vs. GE/CA}$ na disposição de supercapacitor assimétrico



Fonte: Autoria própria

Na Figura 16(a) e (b) estão mostrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos GE/HTL e GE/HTL/PAni em diferentes velocidades de varreduras na solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} vs. o eletrodo de GE/CA.

Figura 16: Curvas voltamétricas referentes ao 5º ciclo registrados a diferentes velocidades de varredura (de 10 a 100 mV s^{-1}) em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} dos eletrodos (a) GE/HTL e (b)GE/HTL/PAni na presença do aglutinante (PVDF)

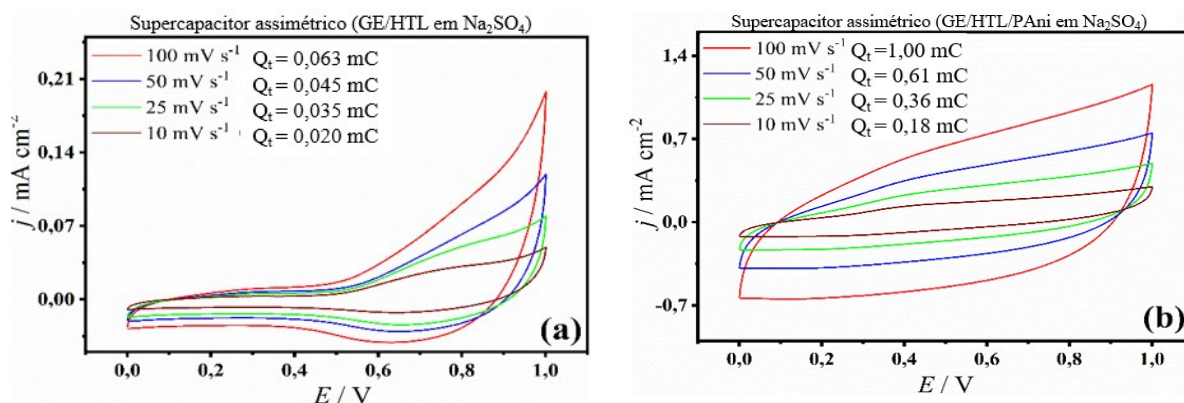


Fonte: Autoria própria

Diante disso, foram realizados os testes eletroquímicos dos dispositivos para supercapacitores assimétricos na ausência do PVDF. Para isso, os pós de HTL foram aderidos à superfície do eletrodo GE por meio de uma suspensão em isopropanol.

Então foram caracterizados eletroquimicamente por VC e carga e descarga, com posteriores cálculos de capacitância específica, densidades de energia e potência. As Figuras 17a-b mostram as curvas voltamétricas e os testes de carga e descarga dos eletrodos GE/HTL e GE/HTL/PAni a diferentes velocidades de varreduras em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} vs. o eletrodo de GE/CA.

Figura 17: Curvas voltamétricas referentes ao 5º ciclo registrados em diferentes velocidades de varredura (de 10 a 100 mV s^{-1}) em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} dos eletrodos (a)GE/HTL e (b)GE/HTL/PAni na ausência do aglutinante (PVDF)

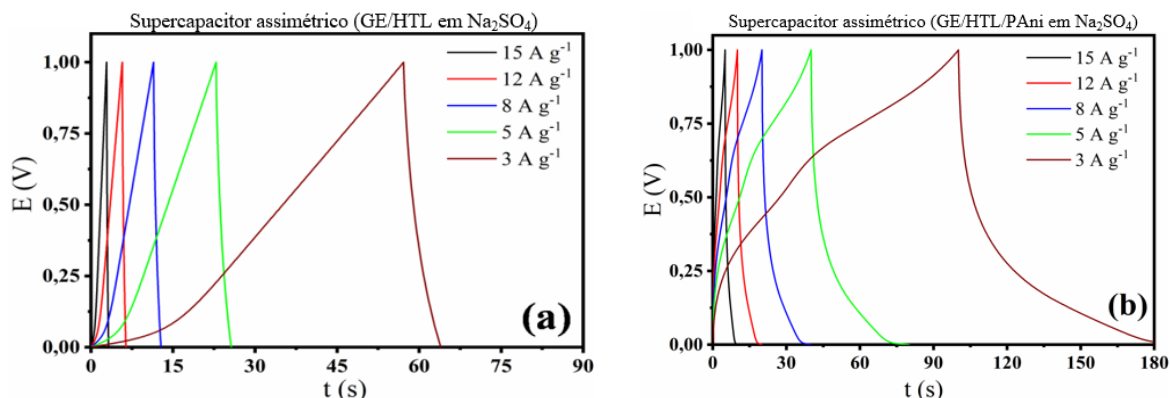


Fonte: Autoria própria

As curvas obtidas para os eletrodos mostraram que o aglutinante (PVDF) estava dificultando os processos faradaicos advindos dos metais de transição presentes no HDL, bem como as transições redox que ocorrem na PAni.

As curvas voltamétricas (Fig. 17(a) e (b)) indicaram a ocorrência de processos faradaicos no HDL, tais como os processos de oxidação de Co^{2+} e Fe^{2+} . Estes processos foram atribuídos à presença de picos de oxidação em $E_{p_a} > 0,6$ V e redução em E_{p_c} próximo a 0,6 V.

Figura 18: Curvas do 5º ciclo de carga e descarga obtidas com diferentes densidades de corrente aplicada para os eletrodos (a) GE/HTL e (b) GE/HTL/PAni em solução aquosa de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} na ausência do aglutinante (PVDF)



Fonte: Autoria própria

Nos testes de carga e descarga do composto GE/HTL/PAni Fig. 18 (b), verifica-se que os tempos de carga e descarga são mais semelhantes do que aqueles do GE/HTL (Fig. 18 (a)) e com uma menor queda ôhmica. Isto ocorre devido às reações faradaicas do polímero condutor que gera uma pseudocapacitância associada ao processo capacitivo do GE. Observa-se também que com o aumento da densidade de corrente os íons do eletrólito chegam mais rapidamente à superfície do eletrodo, favorecendo a formação da dupla camada elétrica. Cabe ressaltar ainda que um ciclo galvanostático ideal sem a presença de reações secundárias ou faradaicas mostraria uma relação linear entre o potencial e o tempo, se aproximando de uma forma triangular. No entanto, analisando a curva galvanostática de carga e descarga do composto HTL[Co-Al-Fe-Cl]/PAni (Figura 18(b)), observa-se um desvio deste formato devido às reações redox associadas ao composto HTL/PAni.

Os valores de capacitância específica, de densidades de energia e potência foram calculados para avaliar os desempenhos eletroquímicos dos supercapacitores assimétricos estudados.

4.3.3. Capacitância específica, densidade de energia e de potência para os supercapacitores assimétricos

Após os testes de caracterização eletroquímica dos dispositivos de supercapacitores assimétricos, foram calculados pelos ensaios de carga e descarga, os valores de capacitâncias específicas e densidades de energia e potência, de acordo com as equações 1-4, a seguir:

Capacitância específica

$$C = i \Delta t / \Delta E m \quad \text{Eq. 1}$$

Energia específica:

$$U = CV^2/2 \quad \text{Eq. 2}$$

Potência Específica:

$$P = U/t \quad \text{Eq. 3}$$

Eficiência Coulombica:

$$E_f C = (C_d/C_c) \times 100\% \quad \text{Eq. 4}$$

Onde: C é a capacitância específica ($F g^{-1}$); i é a corrente aplicada (A); Δt é o intervalo de tempo decorrido para descarregar os eletrodos (s) e m é a massa de material eletroativo (g), ΔE é a diferença de potencial (V), U é a energia específica ($Wh kg^{-1}$), P é a potência específica ($W kg^{-1}$), $E_f C$ é a eficiência coulômbica (%), C_d e C_c são capacitância específica de descarga e carga, respectivamente.

Os valores obtidos para os eletrodos GE/HTL e GE/HTL/PAni estão mostrados na Tabela 3. Ademais, foram calculados de acordo com as densidades de corrente e da velocidade de varredura a fim de comparações entre os dispositivos montados.

Tabela 3: Valores de massa de material eletroativo, capacitância específica, densidades de energia e potência, eficiência coulombica e densidade de corrente para os supercapacitores assimétricos estudados

Eletrodo	Massa de material eletroativo	Capacitância específica ($F g^{-1}$)	Densidade de energia ($Wh kg^{-1}$)	Densidade de potência ($kW kg^{-1}$)	$E_f C$ (%)	Densidade de corrente ($A g^{-1}$)
GE/HTL com PVDF	3 mg	299,70	41,63	1,50	99,80	3
GE/HTL	1,2 mg	99,00	5,48	1,58	110	5
GE/HTL/PAni com PVDF	2,6 mg	499,50	69,38	2,50	99,80	5
GE/HTL/PAni	2 mg	200,00	27,80	2,50	99,00	5

Fonte: Autoria própria

Após os cálculos realizados e em comparação entre os valores obtidos para os eletrodos GE/HTL/PAni na presença e ausência do PVDF foi verificado que o PVDF contribui para o processo de armazenamento e conversão de energia, uma vez que ele atua como matriz hospedeira para a PAni, dando o formato e a orientação espacial da membrana polimérica (síntese *template*).

Além disso, os valores de densidade de potência, para os mesmos valores de densidade de corrente foram os mesmos, exceto para HTL com PVDF e HTL sem PVDF.

Os valores de potenciais para todos os eletrodos foram mantidos, sem queda ôhmica pronunciada, enquanto que para GE/HTL sem PVDF a queda ôhmica foi de 0,39 V devido a baixa condutividade do HTL o que resulta em uma polarização ôhmica do sistema.

Tabela 4 - Comparação entre valores de capacitâncias de materiais com HDL e/ou PAni reportados em literatura

Eletrodo	Capacitância específica	Densidade de energia	Densidade de potência	Ciclos	Densidade de corrente	Referência
CuO@NiCo-HDL	122,04 F cm ⁻²	20,1 μWh cm ⁻²	556,3μW cm ⁻²	6000	0,001 A cm ⁻²	(HUANG <i>et al.</i> , 2023)
CoMn-HDL/ ZIF-67/PAni	164 F g ⁻¹	51,25 Wh kg ⁻¹	2250W kg ⁻¹	5000	1 A g ⁻¹	(YANG <i>et al.</i> , 2024)
PAni/NiCo-HDL	147,2 F g ⁻¹	46 Wh kg ⁻¹	351,6 W kg ⁻¹	5000	0,5 A g ⁻¹	(GE <i>et al.</i> , 2019)
CoMoS4@Ni-Co-S	138,2 F g ⁻¹	49,1 W h kg ⁻¹	800 W kg ⁻¹	5000	1 A g ⁻¹	(MA <i>et al.</i> , 2020)
Ni-Co-S/ACC	83,2 F g ⁻¹	30,1 W h kg ⁻¹	800,2 W kg ⁻¹	10000	1 A g ⁻¹	(ZHAO <i>et al.</i> , 2019)
PA6/rGO/PANI	38 F g ⁻¹	3,66 Wh kg ⁻¹	234,84 W kg ⁻¹	2000	1 A g ⁻¹	(PALSANIYA; NEMADE; DASMAHAPATRA, 2020)
GE/HTL	99,00 F g ⁻¹	5,48 W h kg ⁻¹	1580 W kg ⁻¹	5	5 A g ⁻¹	Este trabalho
GE/HTL/PAni com PVDF	499,50 F g ⁻¹	69,38 W h kg ⁻¹	2500 W kg ⁻¹	5	5 A g ⁻¹	Este trabalho

FONTE: Autoria própria

Quando comparado com a Tabela 4, que apresenta uma comparação entre valores de capacitâncias de eletrodos confeccionados com HTL e/ou PAni reportados em literatura, o eletrodo com o compósito HTL[Co-Al-Fe-Cl]/PAni-PVDF se mostrou promissor, apresentando 499,5 F g⁻¹ de capacitância específica a 5 A g⁻¹ (densidade de corrente superior às aplicadas na literatura, variando de 0,5 a 1 A g⁻¹) após 5 ciclos de carga e descarga (ciclagem inferior à aplicada na literatura, variando de 2.000 a 10.000 ciclos) e densidade de energia de 69,38Wh kg⁻¹ com densidade de potência de 2,50 kW

kg⁻¹. No entanto, há a necessidade da realização de mais ciclos de carga e descarga para verificar se esse valor de capacitância específica se manterá ou irá diminuir ao longo da ciclagem.

5. CONCLUSÃO

O método co-precipitação a pH constante se mostrou eficiente na síntese do HTL [Co-Al-Fe-Cl], tratando-se de um procedimento de fácil execução e economicamente viável, uma vez que não há a necessidade de aparatos complexos para sua realização. E o pó do HTL [Co-Al-Fe-Cl] obtido apresentou bom rendimento e fácil manuseio para a posterior síntese do compósito binário HTL [Co-Al-Fe-Cl]/PAni sob o eletrodo de grafite.

O difratograma de raios X do HTL [Co-Al-Fe-Cl] apresentou os picos característicos de HDL, sendo estes indexados à estrutura hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m). Enquanto na imagem de MEV foi possível observar que o HTL [Co-Al-Fe-Cl] sintetizado apresentou-se em placas sobrepostas, além da disposição heterogênea dessas placas ao longo do material e bordas arredondadas.

Os ensaios eletroquímicos realizados nos eletrodos testados em supercapacitores assimétricos apresentaram uma contribuição pseudocapacitiva dos processos faradaicos tanto do HDL quanto da PAni. Essa associação do processo faradaico ao capacitivo resultou no acréscimo dos valores de capacitância específica de 99,00 F g⁻¹ (GE/HTL) para 200,00 F g⁻¹ (GE/HTL/PAni), a densidade de potência de 1,58 W kg⁻¹ (GE/HTL) para 2,50 W kg⁻¹ (GE/HTL/PAni) e, especialmente, a densidade de energia de 5,48 Wh kg⁻¹ (GE/HTL) para 27,80 Wh kg⁻¹ (GE/HTL/PAni) a 5 A g⁻¹ por 5 ciclos de carga e descarga. Portanto, o eletrodo GE/HTL/PAni é um material promissor para a aplicação em supercapacitores assimétricos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BENÍCIO, L.P. F.; TRONTO, J.; COSTA, L. M.; PIO, B. G.; SANTOS, L. S.; SILVA J. M. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) como matriz hospedeira de fosfato. In: XXXV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 2015, Natal-RN. Anais: ISBN: 978-85-86504-14-3.

BEYERS, I.; BENSMANN, A.; HANKE-RAUSCHENBACH, R. Ragone plots revisited: A review of Methodology And Application Across Energy Storage technologies. **Journal of Energy Storage**, v. 73, parte D, 2023. DOI 10.1016/j.est.2023.109097.

BRANDAO, L., P. **Adsorção da Losartana Potássica (contaminante emergente) pelo Hidróxido Duplo Lamelar em Águas Contaminadas**. 2022. 126 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022. DOI: 10.14393/ufu.di.2022.655.

CARDOSO, P. H. S. **Síntese de hidróxido duplo lamelar para a remoção de corantes alimentícios**, 2019. 33f. Trabalho de conclusão de curso – Instituto Federal de Goiás, Inhumas, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ifg.edu.br/handle/prefix/353> . Acessado em: 12 abr. 2024.

CANOBRE, S. C.; XAVIER, F. F. S.; FAGUNDES, W. S.; DE FREITAS, A. C.; AMARAL F. A. Performance of the Chemical and Electrochemical Composites of PPy/CNT as Electrodes in Type I Supercapacitors. **Journal of Nanomaterials**, 2015 (2015) 13p. DOI: 10.1155/2015/560164.

CHEN, S. et al. A new trick for an old technology: Ion Exchange syntheses of advanced energy storage and conversion nanomaterials. **Energy Storage Materials**, v. 41, p. 758–790, 2021. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.06.043.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998. DOI: 10.1590/S0100-40421998000300011.

E, J. et al. Heat dissipation investigation of the power lithium-ion battery module based on orthogonal experiment design and fuzzy grey relation analysis. **Energy**, v. 211, 2020. DOI: 10.1016/j.energy.2020.118596

ENDO, E. Y. M. **Desenvolvimento de recobrimento de supercapacitores pelo método de Sol-gel utilizando óxido de rutênio**. 69 p. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energias Renováveis) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2017. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/riu/2751>. Acessado em: 12 abr. 2024.

ERGIN ŞAHIN, M.; BLAABJERG, F.; SANGWONGWANICH, A. A review on supercapacitor materials and developments. **Turk. J. Mater**, v. 5, n. 2, p. 10–24, 2020. ISSN: 2636-8668.

FAGUNDES, W. S.; XAVIER, F. F. S.; SANTANA, L. K.; AZEVEDO, M. E.; CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A. “PAni-coated LiFePO₄ Synthesized by Low Temperature Solvothermal Method”. **Materials Research**, v. 22, 2019. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0566.

FAGUNDES, W. S. **Síntese e caracterização do LiFePO₄ dopado com Mn ou Co e seus compósitos com PDMcT/PAni para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia**. 2020. 121 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. DOI:10.14393/ufu.te.2020.3607.

FARIAS, S. B. P. **Síntese, caracterização e avaliação do grau de cristalinidade de compostos tipo hidrotalcita**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufjf.br/jspui/handle/ufjf/5513>. Acessado em: 13 abr. 2024

FAROOQ, U.; AHMED, J.; SHAHBAZ, M. How various energy sources affect industrial investment? Empirical evidence from Asian economies. **Energy**, v. 248, 2022. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123536.

FREITAS, Leonardo L., L. **Estudo granulométrico, isotérmico, cinético e termodinâmico de adsorção do agroquímico 2,4-D a partir de HDL e HTL**

preparados com material catódico de baterias de íons lítio obtidas em escolas municipais de Uberlândia. 2023. 149 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.482>

FREITAS, L., L. **Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para a adsorção de herbicida e obtenção de HDL a partir do material catódico de baterias exauridas para a aplicação como eletrodo.** 2017. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. DOI: [10.14393/ufu.di.2017.116](https://doi.org/10.14393/ufu.di.2017.116)

GE, X., HE, Y., PLACHY, T., KAZANTSEVA, N., SAHA, P., CHENG, Q. Hierarchical PANI/NiCo-LDH core-shell composite networks on carbon cloth for high performance asymmetric supercapacitor. **Nanomaterials**, v. 9, n. 4, 2019. DOI:[10.3390/nano9040527](https://doi.org/10.3390/nano9040527).

HUANG, X., YANG, R., YIN, H., MO, Y., SHI, X., LI, W., DAI, S., QIN, A., ZHANG, K. CuO@NiCo-LDH core-shell structure for flexible fiber-shaped supercapacitor electrode material. **Journal of Energy Storage**, v. 74, 2023. DOI:[10.1016/j.est.2023.109319](https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109319)

KAZEMI, F., NAGHIB, S., ZARE, Y., RHEE, K. Biosensing Applications of Polyaniline (PANI)-Based Nanocomposites: A Review. **Polymer Reviews**, v. 61, n. 3, p. 553–597, 2021. DOI:[10.1080/15583724.2020.1858871](https://doi.org/10.1080/15583724.2020.1858871)

KHAN, H. A. TAWALBEH, M., ALJAWRNEH, B., ABUWATFA, W., AL-OTHMAN, A., SADEGHIFAR, H., OLABI, A. G. A comprehensive review on supercapacitors: Their promise to flexibility, high temperature, materials, design, and challenges. **Energy** Elsevier Ltd, v. 295, 2024. DOI: [10.1016/j.energy.2024.131043](https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131043) .

LAVEZZO, César Augusto Lotti. Fontes de energia. **Revista Eletrônica Gestão em Foco**, Amparo-SP, v. 8, p. 102, 2016. Disponível em: https://portal.unisepe.com.br/unifia/wp-content/uploads/sites/10001/2018/06/012_fontes_energia.pdf . Acessado em: 13 abr. 2024

LI, S. LI, J., DING, Q., HUANG, Y., SUN, S., XU, Y., LI, H. Self-assembly of CoNiFeLDHs/MoS₂ composite with hydrangea/floerthier archical structure for

asymmetric supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 73, 2023. DOI: 10.1016/j.est.2023.108844 .

LI, S. PAN, X., WANG, W., ZHAO, L. Simple preparation of V-doped NiCo-LDH as cathode of high energy density supercapacitor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 318, 2024. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2024.129226 .

LIMA, P.H.C. FONSECA, D. F., BRAZ, C. J. F., CUNHA, C. T. C. Polímeros condutores com propriedades eletrocromáticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 1, p. 1–17, 2018. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/645>. Acessado em: 13 abr. 2024

MA, F., DAI, X., JIN, J., TIE, N., DAI, Y. Hierarchical core-shell hollow CoMoS₄@Ni-Co-S nanotubes hybrid arrays as advanced electrode material for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 331, 2020. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135459.

MACEDO, R.S. **Materiais à base de hidróxidos duplos lamelares de Cobalto e Alumínio: intercalação, reatividade e formação de compósitos por pirólise**. 2017. 278p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-21062017-113408/>. Acessado em :12 abr. 2024.

MENSAH-DARKWA, K., ZEQUINE, C., KAHOL, P. K., GUPTA, R. K. Supercapacitor energy storage device using biowastes: A sustainable approach to green energy. **Sustainability (Switzerland)**, 2019. DOI: 10.3390/su11020414 .

MUZAFFAR, A. AHAMED, M. B., DESHMUKH, K., THIRUMALAI, J. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier Ltd**, v. 101, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2018.10.026 .

NAÇÕES UNIDAS DO BRASIL. **Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. Brasil, 2020. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acessado em: 12 de abril de 2024.

PALSANIYA, S; NEMADE, H. B.; DASMAHAPATRA, A. K. Hierarchical Nylon-

6/reduced graphene oxide/polyaniline nanocomposites with enhanced dielectric properties for energy storage applications. **Journal of Energy Storage**, v. 32, 2020. DOI:10.1016/j.est.2020.101821

QIU, T. LIANG, Z. GUO, W.TABASSUM, H. GAO, S. ZOU, R. Metal–Organic Framework-Based Materials for Energy Conversion and Storage. **ACS Energy Letters**, v. 5, n. 2, p. 520–532, 2020. DOI: 10.1021/acsenerylett.9b02625 .

RAZA, W. ALI, F., RAZA, N., LUO, Y., KIM, K., YANG, J., KUMAR, S. MEHMOOD, A., KWON,E.E. Recent advancements in supercapacitor technology. **Nano Energy**, v. 52, p. 441-473, 2018. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.08.013

REECE, R.; LEKAKOU, C.; SMITH, P. A. A High-Performance Structural Supercapacitor. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 23, p. 25683–25692, 10 jun. 2020. DOI: 10.1021/acсами.9b23427 .

REZENDE, I. H. W. S.; BORGES, L. E. P.; PEREIRA, R. P. Supercapacitores: Revisão. *Research, Society and Development*, v. 11, n. 15, p. e226,2022. DOI:10.33448/rsd-v11i15.37069

RIBEIRO, A. S.; MORTIMER, R. J. Electrochromic Polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, n. 1, p. 1–27, 2015.DOI: 10.1002/0471440264.pst494.pub2

SARANGAPANI, S., LESSNER, P., FORCHIONE, J., GRIFFITH, A., LACONTI, A. B.. Advanced double layer capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 29, p. 355-364, 1990. DOI: 10.1016/0378-7753(90)85010-A

SINHA, P., KAR, K.K. 2021. Supercapacitor Devices. In: **Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III**. Springer Series in Materials Science, vol 313. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-030-68364-1_2

VARGAS, V. M. M. DALMOLIN, C. PEZZIN, S.H., OLIVEIRA, M. M., PERALTA-ZAMORA, P. A polianilina no cenário ambiental: Uma abordagem sobre fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v.41, n.3, p. 315-325, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170175

WANG, H., GAO, Z., SHI, H., CUI, X., JIA, J. XU, H. Reinforcing the assembly of NiV-LDH and MoS₂ with PANI as a coupling agent to form a ternary composite of NiV-LDH/PANI/MoS₂ for enhanced supercapacitor performance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 951, 15 dez. 2023. DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117933.

WANG, H., LIN, J., SHEN, Z. X. Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 225–255, 2016. DOI:10.1016/j.jsamd.2016.08.001

WYPYCH, F.; GUADALUPE, G.; ARÍZAGA, C. Intercalação e Funcionalização da Brucita com ácidos carboxílicos. **Química Nova**. v. 28, n. 1, p. 24-29, 2005. DOI:10.1590/S0100-40422005000100005

XAVIER, F. F. S.; BRUZIQUESI, C. G. O.; FAGUNDES, W. S.; MATSUBARA, E. Y.; ROSOLEN, J. M.; SILVA, A. C.; CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A. New Synthesis Method for a Core-Shell Composite Based on α -Bi₂O₃@PPy and its Electrochemical Behavior as Supercapacitor Electrode. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 2019, 1-9. DOI: 10.21577/0103-5053.20180192.

XU, S., LI, H., HE, Y., YAN, S., CHENG, X., CHEN, W. YAN, J., WU, G., YAUN, X. Exploring the mechanisms and characteristics of Enhanced anti-corrosion and abrasion resistance of Ni–W coatings reinforced with Mg–Al LDH. **Vacuum**, v. 222, 1 abr. 2024. DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113031.

YANG, J., WANG, J., LOU, C., CUI, Y., HUANG, X., YU, H., BAI, L., WANG, W., ZHANG, W., PAN, H. Polyaniline Modified Bimetallic Hydroxide/ZIF Composites as Electrode Materials for Supercapacitors with High Capacity and High Stability, **Journal of Molecular Structure** 2024. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.138392

ZENG, W.; FENG, Q.; YUAN, J. Ni(OH)₂/3D-rGO supercapacitor material with high specific capacitance. **Materials Today Communications**, v. 27, 2021. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102292.

ZHANG, L., HU, X., WANG, Z., SUN, F., DORRELL, D. G. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management

perspective. **Renewable and Sustainable Energy** Reviews ElsevierLtd, v. 81, p. 1868-1878, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.283 .

ZHANG, Y., ZHANG, J., LI, H., YAO, H., WANG, X. Influence of different Ni:Fe molar ratios on the Properties of NiFe-LDH as electrode materials for supercapacitor applications. **International Journal of Electrochemical Science**, p. 100590, 2024. DOI: 10.1016/j.ijoes.2024.100590

ZHAO, W.ZHENG, Y., CUI, L., JIA, D., WEI, D., ZHENG, R., BARROW, C., YANG, W., LIU, J. MOF derived Ni-Co-S nanosheets on electrochemically activated carbon cloth via an etching/ion exchange method for wearable hybrid supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**,v. 371, n. 4, p. 461–469, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.070