

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” – UNESP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS –
POSMAT

JOÃO VICTOR MORAIS LIMA

APLICAÇÃO DE MXENES E MELANINAS COMO ELETRODO EM
SUPERCAPACITORES

BAURU

2026

JOÃO VICTOR MORAIS LIMA

**APLICAÇÃO DE MXENES E MELANINAS COMO ELETRODO EM
SUPERCAPACITORES**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

BAURU

2026

L732a

Lima, João Victor Morais

Aplicação de MXenes e melaninas como eletrodo em supercapacitores / João Victor Morais Lima. -- Bauru, 2026
271 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

1. Armazenamento de Energia. 2. Supercapacitores. 3. MXenes. 4.
Melanina sulfonada. 5. Pseudocapacitância. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE JOÃO VICTOR MORAIS LIMA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 19 de junho de 2026, às 9h, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de JOÃO VICTOR MORAIS LIMA, intitulada "Aplicação de MXenes e melaninas como eletrodo em supercapacitores". A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / UNESP / Câmpus de Bauru - FC, Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO SIQUEIRA JUNIOR (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Prof.^a. Dra. SYDNEY FERREIRA SANTOS (Participação Virtual) do(a) Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas / CESC/UFABC, Prof. Dr. LEONARDO LATARO PAIM (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia / UNESP / Câmpus de Rosana - FEC, Prof. Dr. NERI ALVES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia (UNESP - Presidente Prudente), Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: **Aprovado** _ _ _ _ . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Carlos Frederico de Oliveira
Graeff:10210537833
833

Assinado de forma digital por Carlos Frederico de Oliveira
Graeff:10210537833
Dados: 2026.06.19 11:43:34 -03'00'

Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF

“Você não percebeu que você é o único representante do seu sonho na face da Terra? Se isso não fizer você correr, eu não sei o que vai.”

Emicida.

À Luana,

por ser lar, mesmo nos dias mais difíceis.
Por ter segurado minha mão quando eu duvidei,
por ter acreditado quando eu já estava cansado,
e por ter estado ao meu lado em cada momento
dessa caminhada.

Nada disso faria sentido sem você.

Ao Logan,

meu fiel companheiro de quatro patas,
pelos dias que ficaram mais leves só pela sua
presença; pelas pausas que viraram carinho,
e por me lembrar, todos os dias, do que realmente
importa.

A vocês dois, que são meu equilíbrio, meu abrigo
e minha alegria,
todo o meu amor.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta tese. Este trabalho representa não apenas anos de pesquisa e dedicação, mas também o apoio, incentivo e colaboração de inúmeras pessoas que estiveram presentes ao longo desta trajetória. A todos que compartilharam comigo este caminho, deixo aqui meu mais profundo agradecimento.

A Deus, pela vida, pela força e por guiar meus passos ao longo desta jornada, sustentando-me nos momentos de dificuldade e permitindo que eu chegasse até aqui.

Aos meus queridos pais, Milena e Carlos, por serem meu alicerce em todos os momentos. Obrigado pelo amor incondicional, pelo apoio constante, pelos ensinamentos e por sempre acreditarem em mim, mesmo quando eu próprio duvidei. Nada disso seria possível sem os esforços, sacrifícios e dedicação de vocês. Esta conquista também pertence a vocês.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, pela orientação, confiança, suporte e dedicação durante todos os anos de desenvolvimento deste trabalho no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD). Agradeço pela liberdade científica, pelos ensinamentos e pela oportunidade de crescimento acadêmico e profissional.

À Prof. Dr. Hadis Zarrin, pela supervisão e pelo suporte oferecido durante meu estágio na Toronto Metropolitan University, Canadá, experiência fundamental para minha formação científica e pessoal.

Ao Dr. Miguel Henrique Boratto, por todas as conversas, ensinamentos e contribuições ao longo da minha trajetória acadêmica. Agradeço especialmente pela participação no desenvolvimento do software *Supercapacitor Auto Analyser*, ferramenta essencial para a realização desta tese.

Ao Dr. Rafael Aparecido da Silva, pela amizade, pelas discussões científicas e pelas importantes contribuições para este trabalho.

Ao Dr. Hugo Gajardoni de Lemos e à Dra. Jessica Helisa Hautrive Rossato, pela amizade, pelos ensinamentos, colaborações e apoio durante os anos de desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os amigos e colegas do LNMD — Nayrim, João Pedro, Silvia, Emanuele, Natan, Hugo, Jéssica, Victor, Gabriel, Miguel, João Vitor e Lucas — e do NLEET — Pegah, Homa,

Mahdis, Ali, Amir, Saba e Mymonah — pelas discussões científicas, convivência e amizade. O ambiente compartilhado com vocês tornou esta caminhada muito mais leve e enriquecedora.

Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva (Departamento de Física e Meteorologia, UNESP), pelas medidas de UV-Vis e DRX.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho (Departamento de Física e Meteorologia, UNESP) e ao Prof. Dr. Valdecir Farias Ximenes (Departamento de Química, UNESP), pelas medidas de FTIR.

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Instituto de Física de São Carlos – USP), pelas medidas de XPS.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi (Departamento de Engenharia, Física e Matemática, UNESP), pelas análises de MEV e XEDS.

À Yasmim, Gabriel, André, Rafael e Lorena, pela amizade e pelas inúmeras vivências compartilhadas ao longo da vida. Obrigado por todo apoio, incentivo e companheirismo. A presença de vocês tornou os momentos difíceis mais leves e as conquistas ainda mais especiais.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de doutorado no Brasil (Processo nº 2021/03379-7), vinculada ao projeto temático Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CEPID – Processo nº 2013/07296-2), bem como pela Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE – Processo nº 2023/14464-0). O apoio da FAPESP foi fundamental para a realização deste trabalho.

LIMA, J. V. M. **Aplicação de MXenes e melaninas como eletrodo em supercapacitores**. 2026. 271 f. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2026.

RESUMO

Esta tese investiga o desenvolvimento de materiais avançados para armazenamento eletroquímico de energia, com foco na relação entre composição química, estrutura e desempenho em supercapacitores aquosos. Inicialmente, foi realizada uma investigação comparativa entre diferentes fases de MXenes sintetizadas pela rota $\text{LiF} + \text{HCl}$, incluindo $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Nb_2CT_x , $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. Os resultados mostraram que a composição e a estequiometria influenciam diretamente a janela de potencial operacional, os mecanismos de armazenamento de carga e a estabilidade eletroquímica. Além disso, foi demonstrado que a metodologia empregada para determinar a janela de potencial operacional é essencial para evitar superestimções de capacitância frequentemente observadas na literatura. Em seguida, foram estudados eletrodos híbridos baseados em $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene e polímeros condutores, demonstrando que a incorporação de PANI e PPy aumenta significativamente a capacitância específica devido à combinação entre elevada condutividade elétrica e contribuição pseudocapacitiva. Paralelamente, a tese explora materiais orgânicos bioinspirados por meio da funcionalização de melanina sintética com grupos sulfonados. A sulfonação promoveu aumento expressivo da capacitância específica, redução da resistência elétrica e maior contribuição pseudocapacitiva, alcançando até $428,4 \text{ F g}^{-1}$. Um supercapacitor assimétrico baseado em melanina sulfonada apresentou densidade de energia de $30,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ e retenção de 85% da capacitância após 20.000 ciclos. De forma geral, os resultados demonstram que a engenharia estrutural e química dos eletrodos, desde materiais 2D até sistemas orgânicos funcionalizados, é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia mais eficientes, sustentáveis e de longa vida útil.

PALAVRAS-CHAVE: Armazenamento de Energia, Supercapacitores, MXenes, Melanina sulfonada, Pseudocapacitância.

LIMA, J. V. M. **Application of MXenes and melanins as electrode in supercapacitors**. 2026. 271 p. Thesis (PhD – Post Graduate Program in Science and Technology of Materials). UNESP, School of Sciences, Bauru, 2026.

ABSTRACT

This thesis investigates the development of advanced materials for electrochemical energy storage, focusing on the relationship between chemical composition, structure, and performance in aqueous supercapacitors. Initially, a comparative investigation was carried out on different MXene phases synthesized via the $\text{LiF} + \text{HCl}$ route, including $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Nb_2CT_x , $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$, and $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. The results demonstrated that composition and stoichiometry directly influence the operational potential window, charge storage mechanisms, and electrochemical stability. In addition, it was shown that the methodology employed to determine the operational potential window is essential to avoid capacitance overestimations frequently reported in the literature. Subsequently, hybrid electrodes based on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene and conductive polymers were investigated, demonstrating that the incorporation of PANI and PPy significantly increases the specific capacitance due to the combination of high electrical conductivity and pseudocapacitive contributions. In parallel, this thesis explores bioinspired organic materials through the functionalization of synthetic melanin with sulfonated groups. Sulfonation promoted a significant increase in specific capacitance, reduced electrical resistance, and enhanced pseudocapacitive contributions, reaching up to 428.4 F g^{-1} . An asymmetric supercapacitor based on sulfonated melanin achieved an energy density of 30.1 Wh kg^{-1} and retained 85% of its capacitance after 20,000 cycles. Overall, the results demonstrate that the structural and chemical engineering of electrodes, ranging from 2D materials to functionalized organic systems, is fundamental for the development of more efficient, sustainable, and long-life energy storage devices.

KEYWORDS: Energy Storage, Supercapacitors, MXenes, Sulfonated melanin, Pseudocapacitance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Participação das energias renováveis no consumo global de energia, no período de 2011 a 2021. Retirado de [5].	26
Figura 2. Gráfico de Ragone mostrando a densidade de potência vs. densidade de energia de vários dispositivos de armazenamento de energia. Adaptado de [12].	28
Figura 3. Número de publicações de artigos com a palavra-chave supercapacitor no período de 2012 a 2022. Adaptado de [16].	29
Figura 4. Esquema ilustrativo dos componentes utilizados para a montagem de um SC. Adaptado de [24].	35
Figura 5. Representação esquemática de (a) um capacitor de dupla camada elétrica e (b) um pseudocapacitor. Adaptado de [19].	37
Figura 6. Modelo de dupla camada elétrica de Gouy-Chapman-Stern. IHP e OHP representam o plano interno e externo de Helmholtz, respectivamente. O esquema também mostra as camadas de Stern e a camada difusa, bem como o gradiente de potencial na dupla camada. O circuito inserido mostra a associação em série das capacitâncias relacionadas a camada de Stern e camada difusa. Adaptado de [19].	39
Figura 7. Linha do tempo dos principais materiais pseudocapacitivos. Adaptado de [48].	43
Figura 8. Ilustração dos três tipos de mecanismos que dão origem a pseudocapacitância, conforme definido por Conway. (a) capacitância de adsorção, (b) pseudocapacitância redox e (c) pseudocapacitância de intercalação. Adaptado de [48].	44
Figura 9. Curva CV obtida através da combinação linear das cargas de dupla camada e reações faradaicas de superfície, que poderiam dar origem a uma capacitância geral quase constante. Adaptado de [48].	46
Figura 10. Exemplos de como a caracterização eletroquímica pode ser utilizada para identificar os mecanismos de armazenamento de energia. Esquema de voltamogramas (a, b, d, e, g, h) e seus correspondentes perfis de GCD (c, f, i) representando vários tipos de armazenamento de carga. Adaptado de [48].	48
Figura 11. Representação esquemática de uma célula eletroquímica utilizada para caracterizações em sistema de 3E. WE: <i>working electrode</i> ; CE: <i>counter electrode</i> ; and RE: <i>reference electrode</i> . Adaptado de [66].	49

Figura 12. Representação esquemática do processo de limpeza de WE de carbono vítreo, através do polimento mecânico utilizando um <i>pad</i> de polimento e uma pasta de alumina e água. Adaptado de [66].	51
Figura 13. Representação esquemática das curvas CVs dos eletrodos positivos e negativos em uma configuração de 3E (esquerda), CV do dispositivo (meio) e perfis GCD em configurações de 2E e 3E (direita) de baterias recarregáveis (superior), sistemas híbridos (meio) e SCs (baixo). Adaptado de [19].	52
Figura 14. Representação esquemática da montagem de um potenciostato/galvanostato genérico. Adaptado de [64].	54
Figura 15. (a) Aspectos teóricos de um voltamograma considerando contribuições eletrostáticas e faradaicas. (b) Diferenças nas curvas CV decorrentes do aumento da velocidade de varredura. Adaptado de [24].	57
Figura 16. Relação entre voltamogramas e circuitos elétricos. (a) Comportamento capacitivo ideal, (b) inclinação do comportamento capacitivo, devido a associação com uma resistência de transferência de cargas R_{ct} , (c) comportamento típico de um SC, associando C_{dl} e ESR , e (d) comportamento de um sistema com reações faradaicas irreversíveis, combinando C_{dl} , ESR e R_{ct} . Adaptado de [24].	58
Figura 17. Representação esquemática de curvas GCD típicas de SCs. (a) Representação da queda de potencial, ocasionado pela presença de ESR [24].	60
Figura 18. (a) Circuito equivalente adaptado de Randles e sua representação através do (b) gráfico de Nyquist. Adaptado de [19].	63
Figura 19. Representação dos elementos utilizados na fase MAX e nos MXenes, bem como os íons intercalados. Adaptado de [77].	67
Figura 20. Representação esquemática do processo de obtenção de $Ti_3C_2T_x$ delaminado a partir de sua fase MAX precursora Ti_3AlC_2 . Adaptado de [70].	68
Figura 21. Número de publicações anuais sobre MXene aplicados no campo de energia e supercapacitores. Adaptado de [91].	71
Figura 22. Esquema das diferentes formas redox dos blocos de construção da melanina no aumento do estado de oxidação. $R = H$ para DHI e $R = COOH$ para espécies DHICA. Adaptado de [120].	81
Figura 23. Blocos de construção propostos para melaninas sulfonadas. Adaptado de [133].	84

Figura 24. Caracterização estrutural e morfológica das amostras de MXene: padrões de difração de raios X **(a–d)**, espectros Raman **(e–h)** e imagens de FE-SEM **(i–l)** de **(a, e, i)** $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, **(b, f, j)** Nb_2CT_x , **(c, g, k)** $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e **(d, h, l)** $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ 94

Figura 25. Espectros de XPS de alta resolução dos níveis centrais dos metais de transição em diferentes MXenes: **(a)** espectro Ti 2p do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, **(b)** espectro Nb 3d do Nb_2CT_x , **(c)** espectro Nb 3d do $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e **(d)** espectro V 2p do $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. Dubletos com cores idênticas correspondem ao desdobramento spin-órbita, sendo os picos de menor energia de ligação atribuídos aos níveis $2p_{3/2}$ (Ti e V) ou $3d_{5/2}$ (Nb), enquanto os picos de maior energia de ligação são atribuídos aos níveis $2p_{1/2}$ ou $3d_{3/2}$, respectivamente. 98

Figura 26. Avaliação da janela operacional de potencial (OPW) na região de potenciais negativos por meio de técnicas eletroquímicas complementares: voltametria cíclica (CV), carga e descarga galvanostática (GCD), cronoamperometria (CA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os painéis **(a, e, i, m)** correspondem ao $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, **(b, f, j, n)** ao Nb_2CT_x , **(c, g, k, o)** ao $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e **(d, h, l, p)** ao $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. O gradiente de cores representa incrementos sucessivos de potencial de 0,1 V, em que tons mais escuros indicam potenciais mais próximos de 0 V, enquanto tons mais claros correspondem a potenciais mais negativos. 100

Figura 27. Avaliação da OPW na região de potenciais positivos por meio de técnicas eletroquímicas complementares: CV, GCD, CA e EIS. Os painéis **(a, e, i, m)** correspondem ao $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, **(b, f, j, n)** ao Nb_2CT_x , **(c, g, k, o)** ao $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e **(d, h, l, p)** ao $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. O gradiente de cores representa incrementos sucessivos de potencial de 0,1 V, em que tons mais escuros indicam potenciais mais próximos de 0 V, enquanto tons mais claros correspondem a potenciais mais positivos. 103

Figura 28. Avaliação eletroquímica dos eletrodos de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Nb_2CT_x , $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ em configuração de três eletrodos. **(a–d)** Curvas de CV registradas a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . **(e–h)** Perfis de GCD obtidos a uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$. **(i)** Capacitância específica em função da densidade de corrente de descarga. **(j)** Espectros de EIS. **(k)** Retenção de capacitância durante ciclagem de longa duração. **(l)** Eficiência coulômbica em função do número de ciclos. 105

Figura 29. Circuito equivalente de Randles adaptado utilizado para o ajuste dos dados de EIS das diferentes amostras de MXene. 108

Figura 30. **(a)** Contribuições relativas dos processos capacitivos e controlados por difusão em função da velocidade de varredura e **(b–e)** contribuição capacitiva para o

armazenamento de carga a 10 mV s^{-1} para cada fase de MXene, quantificada pelo método de Dunn.	114
Figura 31. Imagens digitais das tintas de (a) PANI e (b) PPy.	124
Figura 32. Ilustração esquemática do processo de fabricação dos eletrodos de MXene/CPs por <i>drop-casting</i> sobre substrato de carbono.	127
Figura 33. Espectro FTIR obtidos para confirmar a formação de PANI e PPy.	129
Figura 34. Espectro UV-Vis obtidos para (a) PANI e PPy e (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 10% PANI e 10% PPy.	130
Figura 35. (a) Difrátogramas de raios X obtidos para Ti_3AlC_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 10% PANI e 10% PPy. (b) O mesmo difratograma em baixos valores de 2θ , mostrando o deslocamento da linha de difração (002) para valores menores de 2θ após a adição dos CPs.	131
Figura 36. Imagens FEG-MEV obtidas para (a) fase MAX Ti_3AlC_2 (10.000x, 3.0 kV), (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (20.000x, 15.0 kV), (c) PANI (80.000, 3.0 kV), (d) PPy (100.000x, 2.0 kV), (e) 10% PANI (10.000x, 3.0 kV), (f) 10% PPy (25.000x, 3 kV). Mapeamento mostrando a presença uniforme de Ti na amostra (g) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e S nas amostras (h) 10% PANI e (i) 10% PPy.	132
Figura 37. (a) Espectro <i>survey</i> mostrando os elementos presentes na amostra de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e espectros de alta resolução do Ti2p para (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (c) 10% PANI e (d) 10% PPy.	133
Figura 38. Espectro XPS de alta resolução N 1s para: (a) PANI, (b) PPy, (c) 10% PANI e (d) 10% PPy.	135
Figura 39. Experimento CV para determinar a janela de potencial eletroquímico do eletrodo $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene em 1 M H_2SO_4 em (a) potencial negativo e (b) positivo.	136
Figura 40. Caracterização eletroquímica dos eletrodos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 10% PANI e 10% PPy em sistema de 3E por (a) CV ($@1 \text{ mV s}^{-1}$), (b) GCD ($@1,0 \text{ A g}^{-1}$), (c) Capacidade de taxa e (d) gráfico de Nyquist.	140
Figura 41. Análise de armazenamento de carga por (a) método de Trasatti, (b) valor b e (c) método de Dunn.	143
Figura 42. Caracterização eletroquímica dos dispositivos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 10% PANI e 10% PPy SCs, realizada em sistema de 2E. (a) Representação esquemática do dispositivo simétrico de estado sólido, (b) curvas GCD a $0,2 \text{ A g}^{-1}$, (c) capacitância específica versus corrente de descarga, (d) gráfico de Ragone calculado a partir das curvas GCD e (e) 5000 ciclos de teste de estabilidade cíclica.	146
Figura 43. Representação esquemática do processo de fabricação de eletrodos à base de melanina sulfonada.	155

Figura 44. Spectros: (a) EPR, (b) Raman, (c) UV-Vis, e (d) FTIR para Mel, SMel, SMel-T, e SMel-P.	159
Figura 45. Espectros de alta resolução da região O 1s obtidos por XPS para (a) Mel, (b) SMel, (c) SMel-T e (d) SMel-P.	162
Figura 46. Espectros de alta resolução da região S 2p obtidos por XPS para (a) SMel, (b) SMel-T e (c) SMel-P. O aparecimento de dois picos com a mesma cor corresponde ao desdobramento spin-órbita do nível S 2p, sendo o pico de maior energia atribuído ao S 2p _{1/2} e o pico de menor energia ao S 2p _{3/2}	163
Figura 47. Caracterização eletroquímica em sistema de três eletrodos para eletrodos de melanina e melaninas sulfonadas. (a, b) Medidas de VC mostrando a janela de potencial capacitiva dos eletrodos. (c) Medidas de VC de -0,1 a 0,6 V a 5 mV s ⁻¹ . Gráficos de Randles–Sevcík para avaliação da reversibilidade dos processos redox nos eletrodos de (d) SMel e (e) SMel-P. (f) Medidas de GCD a 6 A g ⁻¹ . (g) Medidas de GCD de 6 a 18 A g ⁻¹ para SMel-P. (h) Capacitância específica em função da corrente específica. (i) Gráfico de Nyquist, com o inset mostrando uma visão ampliada da região de altas frequências.	165
Figura 48. Circuito de Randles adaptado utilizado para o ajuste das curvas de EIS obtidas para a melanina e as melaninas sulfonadas.	167
Figura 49. (a) Contribuições relativas dos processos capacitivos e controlados por difusão em diferentes velocidades de varredura e (b–e) contribuição capacitiva para o armazenamento de carga a uma velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹ , calculada utilizando o método de Dunn.	170
Figura 50. (a) Representação esquemática da célula tipo moeda utilizada na montagem do supercapacitor. (b) Ilustração das interfaces eletrodo/eletrolito. (c) Curva de CV utilizada para determinar a janela de potencial capacitiva do dispositivo. (d) Curvas de VC obtidas de 5 a 100 mV s ⁻¹ . (e) Curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) obtidas de 1 a 5 A g ⁻¹ . (f) Capacitância específica em função da corrente específica. (g) Gráfico de Ragone. (h) Teste de estabilidade cíclica.	173
Figura 51. Representação esquemática do processo de obtenção dos SCs de melanina sulfonada/PEDOT:PSS, através da deposição do material sobre coletores de corrente de aço inox por <i>drop-casting</i>	183
Figura 52. Espectros FTIR das melaninas sulfonadas (SMel, SMel-T e SMel-8P). .	184
Figura 53. Espectro de absorção UV-Vis de soluções diluídas de PEDOT:PSS, SMel, SMel-T e SMel-8P, bem como das blendas PEDOT:PSS/Melaninas sulfonadas.	186

Figura 54. Curvas obtidas através do experimento de CV para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10% de SMel, SMel-T e SMel-8P. **(a)** Curvas CV obtidas a 10 mV s^{-1} , **(b)** Capacitância específica vs. velocidade de varredura, e **(c)** curvas CV de 10 a 200 mV s^{-1} para 10% SMel-8P. 187

Figura 55. Curvas obtidas através do experimento de GCD para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10% de SMel, SMel-T e SMel-8P. **(a)** Curvas GCD obtidas à $0,1 \text{ A g}^{-1}$, **(b)** capacitância específica vs. corrente específica, **(c)** eficiência de Coulomb obtida a partir das curvas GCD à $0,1 \text{ A g}^{-1}$, **(d)** curvas GCD obtidas de $0,1$ a $1,0 \text{ A g}^{-1}$ para a amostra 10% SMel-8P, **(e)** plot de Ragone e **(d)** estabilidade cíclica e eficiência de Coulomb à $0,5 \text{ A g}^{-1}$ para o dispositivo 10% SMel-8P. 189

Figura 56. Curvas obtidas através do experimento de EIS para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10% de SMel, SMel-T e SMel-8P. **(a)** Plot de Nyquist, **(b)** circuito elétrico obtido pelos fittings de impedância através do software ZView, **(c)** capacitância específica vs. frequência e **(d)** capacitância imaginária específica vs. frequência..... 191

Figura 57. Curvas obtidas através do experimento de CV para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10-50% SMel-8P. **(a)** Curvas CV obtidas à 10 mV s^{-1} , **(b)** Capacitância específica vs. velocidade de varredura, e **(c)** curvas CV de 10 a 200 mV s^{-1} para 10% SMel-8P. 194

Figura 58. Curvas obtidas através do experimento de GCD para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10-50% SMel-8P. **(a)** Curvas GCD obtidas à $0,1 \text{ A g}^{-1}$, **(b)** capacitância específica vs. corrente específica, **(c)** eficiência de Coulomb obtida a partir das curvas GCD à $0,1 \text{ A g}^{-1}$, **(d)** curvas GCD obtidas de $0,1$ a $1,0 \text{ A g}^{-1}$ para a amostra 40% SMel-8P, **(e)** plot de Ragone e **(d)** estabilidade cíclica e eficiência de Coulomb à $0,5 \text{ A g}^{-1}$ para o dispositivo 40% SMel-8P. 196

Figura 59. Curvas obtidas através do experimento de EIS para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10-50% SMel-8P. **(a)** Plot de Nyquist, **(b)** circuito elétrico obtido pelos fittings de impedância através do software ZView, **(c)** capacitância específica vs. frequência e **d)** capacitância imaginária específica vs. frequência..... 198

Figura 60. Espectros *survey* e espectros de alta resolução de XPS das regiões C 1s e O 1s para as amostras: **(a–c)** $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, **(d–f)** Nb_2CT_x , **(g–i)** $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e **(j–l)** $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ 238

Figura 61. Curvas de voltametria cíclica registradas em velocidades de varredura de 1 a 100 mV s^{-1} e curvas de carga–descarga galvanostática medidas em densidades de corrente de $0,5$ a $2,5 \text{ A g}^{-1}$ para **(a–b)** $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, **(c–d)** Nb_2CT_x , **(e–f)** $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e **(g–h)** $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ 243

Figura 62. Capacitância imaginária (C_{imag}) em função da frequência para os eletrodos de $Ti_3C_2T_x$, Nb_2CT_x , $Nb_4C_3T_x$ e $V_4C_3T_x$. A posição do pico de cada curva está relacionada ao tempo característico de relaxação (τ_0), refletindo a transição entre os comportamentos resistivo e capacitivo.....	244
Figura 63. Representação simplificada em fluxograma do processo do SCAA.....	247
Figura 64. Requisito padrão para os dados de entrada e propriedades-chave dos SCs geradas a partir de cada análise pelo programa SCAA.	248
Figura 65. Interface gráfica do usuário do programa SCAA.....	249
Figura 66. Caracterizações eletroquímicas dos eletrodos 5% PANI, 5% PPy, 15% PANI e 15% PPy em configuração de 3E. (a) CV (@1 $mV s^{-1}$), (b) GCD (@1,0 $A g^{-1}$) e (c) capacidade de taxa.....	251
Figura 67. Caracterizações eletroquímicas de 10% PANI em configuração de 3E. (a) curvas CV de 1 a 50 $mV s^{-1}$ e (b) curvas GCD de 1,0 a 2,0 $A g^{-1}$	251
Figura 68. Caracterizações eletroquímicas de 10% PPy em configuração de 3E. (a) curvas CV de 1 a 50 $mV s^{-1}$ e (b) curvas GCD de 1,0 a 2,0 $A g^{-1}$	252
Figura 69. (a) Curvas CV a 50 $mV s^{-1}$ e (b) capacitância específica vs. velocidade de varredura de SCs simétricos de estado sólido baseados em $Ti_3C_2T_x$, 10% PANI e 10% PPy.....	252
Figura 70. Caracterização eletroquímica de SCs de estado sólido baseados em $Ti_3C_2T_x$. (a) curvas CV de 2 a 1000 $mV s^{-1}$ e (b) curvas GCD de 0,2 a 1,2 $A g^{-1}$	252
Figura 71. Caracterização eletroquímica de SCs de estado sólido baseados em 10% PANI. (a) curvas CV de 2 a 1000 $mV s^{-1}$ e (b) curvas GCD de 0,2 a 1,2 $A g^{-1}$	253
Figura 72. Caracterização eletroquímica de SCs de estado sólido baseados em 10% PPy. (a) curvas CV de 2 a 1000 $mV s^{-1}$ e (b) curvas GCD de 0,2 a 1,2 $A g^{-1}$	253
Figura 73. (a) Curvas termogravimétricas (TG) e (b) curvas derivadas termogravimétricas (DTG) para Mel, SMel, SMel-T e SMel-P, destacando as diferenças nos eventos térmicos e nos perfis de decomposição associados às distintas estruturas químicas das melaninas analisadas.....	255
Figura 74. Difrátogramas de difração de raios X (XRD) das amostras de melanina e melaninas sulfonadas.	256
Figura 75. Representação esquemática das etapas-chave propostas para a síntese de melanina sob pressão de O_2 em DMSO, adaptada de Paulin et al. [b].....	257
Figura 76. Espectros <i>survey</i> e espectros de alta resolução de XPS das regiões C 1s e N 1s para as amostras: (a–c) Mel, (d–f) SMel, (g–i) SMel-T e (j–l) SMel-P.	258

Figura 77. (a) Imagem de MEV do pó de Mel. Mapeamentos químicos obtidos por análise de EDS para os elementos: (b) C, (c) O, (d) N e (e) S. (f) Sobreposição de todos os elementos.	260
Figura 78. (a) Imagem de MEV do pó de SMel. Mapeamentos químicos obtidos por análise de EDS para os elementos: (b) C, (c) O, (d) N e (e) S. (f) Sobreposição de todos os elementos.	260
Figura 79. (a) Imagem de MEV do pó de SMel-T. Mapeamentos químicos obtidos por análise de EDS para os elementos: (b) C, (c) O, (d) N e (e) S. (f) Sobreposição de todos os elementos.	261
Figura 80. (a) Imagem de MEV do pó de SMel-P. Mapeamentos químicos obtidos por análise de EDS para os elementos: (b) C, (c) O, (d) N e (e) S. (f) Sobreposição de todos os elementos.	261
Figura 81. (a) Curvas de voltametria cíclica (CV) registradas em velocidades de varredura de 1 a 100 mV s ⁻¹ e (b) curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) em densidades de corrente variando de 6 a 18 A g ⁻¹ para o eletrodo de Mel.	264
Figura 82. (a) Curvas de voltametria cíclica (CV) registradas em velocidades de varredura de 1 a 100 mV s ⁻¹ e (b) curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) em densidades de corrente variando de 6 a 18 A g ⁻¹ para o eletrodo de SMel.	264
Figura 83. (a) Curvas de voltametria cíclica (CV) registradas em velocidades de varredura de 1 a 100 mV s ⁻¹ e (b) curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) em densidades de corrente variando de 6 a 18 A g ⁻¹ para o eletrodo de SMel-T.	265
Figura 84. Curvas de voltametria cíclica (CV) registradas em velocidades de varredura de 1 a 100 mV s ⁻¹ para o eletrodo de SMel-P.	265
Figura 85. Valores de <i>b</i> determinados em diferentes potenciais para a melanina não funcionalizada e melaninas sulfonadas, fornecendo informações sobre os mecanismos de armazenamento de carga. Valores de <i>b</i> = 1,0 indicam um processo capacitivo controlado por superfície, enquanto valores de <i>b</i> ≈ 0,5 sugerem um processo controlado por difusão. Valores no intervalo 0,5 < <i>b</i> < 1,0 refletem um comportamento misto, com contribuições capacitivas e difusivas.	266
Figura 86. Gráficos de log(<i>i</i>) em função de log(<i>v</i>) em potenciais selecionados para (a) Mel, (b) SMel, (c) SMel-T e (d) SMel-P, fornecendo informações sobre os mecanismos predominantes de armazenamento de carga por meio da análise dos valores de <i>b</i>	267

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores dos elementos elétricos ajustados extraídos da modelagem do circuito equivalente dos dados de EIS utilizando o software ZView.....	108
Tabela 2. Desempenho eletroquímico comparativo e métodos de determinação da janela operacional de potencial (OPW) para eletrodos à base de MXenes em eletrólitos aquosos..	117
Tabela 3. Valores de massa e volume de cada material utilizado no preparo das soluções.	125
Tabela 4. Resultados do ajuste dos picos XPS Ti 2p relacionado às amostras $Ti_3C_2T_x$ e $Ti_3C_2T_x/CPs$: localização dos picos (BE, <i>binding energy</i>), largura à meia altura (FWHM, <i>full width at half maximum</i>) e concentração.	134
Tabela 5. Valores dos componentes eletrônicos utilizados para ajuste das curvas EIS obtidos através do software ZView 2.0.	141
Tabela 6. Comparação entre vários SCs baseados em $Ti_3C_2T_x/CPs$ reportados na literatura.....	148
Tabela 7. Valores dos componentes elétricos utilizados no ajuste das curvas de EIS. Os valores foram obtidos utilizando o software ZView.....	167
Tabela 8. Desempenho de diferentes supercapacitores baseados em eletrodos de carbono funcionalizados com enxofre e eletrodos à base de melanina.	175
Tabela 9. Posição e atribuição de bandas FTIR associados com grupos $-SO_2X$	185
Tabela 10. Valores dos componentes eletrônicos obtidos a partir do ajuste dos dados de EIS para as amostras de PEDOT:PSS, 10% SMel, 10% SMel-T e 10% SMel-8P (ajuste feito pelo software ZView).	192
Tabela 11. Valores de f_0 e τ_0 obtidos para os dispositivos de PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/melaninas sulfonadas, obtidos através das curvas de capacitância imaginária vs. frequência.	193
Tabela 12. Parâmetros dos circuitos eletrônicos utilizados para os ajustes das curvas EIS relacionados as amostras PEDOT:PSS/melaninas sulfonadas.	199
Tabela 13. Valores de f_0 e τ_0 obtidos para os dispositivos de PEDOT:PSS e 10-50% SMel-8P, obtidos através das curvas de capacitância imaginária vs. frequência.....	199
Tabela 14. Comparação de vários SCs simétricos baseados em PEDOT:PSS.	201
Tabela 15. Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de MXenes, obtida a partir dos espectros <i>survey</i> de XPS.....	239

Tabela 16. Porcentagem atômica do $Ti_3C_2T_x$, obtida a partir dos espectros de XPS de alta resolução.	240
Tabela 17. Porcentagem atômica do Nb_2CT_x e $Nb_4C_3T_x$, obtida a partir dos espectros de XPS de alta resolução.	241
Tabela 18. Porcentagem atômica do $V_4C_3T_x$, obtida a partir dos espectros de XPS de alta resolução.	242
Tabela 19. Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de melanina e melaninas sulfonadas, obtida a partir dos espectros <i>survey</i> de XPS.	259
Tabela 20. Porcentagem atômica das amostras de melanina e melaninas sulfonadas, obtida a partir dos espectros de alta resolução de XPS.	262
Tabela 21. Valores de resistência série equivalente (ESR) calculados a partir da queda ôhmica (IR drop) das curvas de GCD na configuração de três eletrodos. Os valores correspondem à média do ESR obtido em 6, 9, 12, 15 e 18 A g ⁻¹	263
Tabela 22. Desempenho de diferentes eletrodos à base de polímeros: polianilina (PANI), poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e polipirrol (PPy).	263
Tabela 23. Valores de resistência série equivalente (ESR) calculados a partir da queda ôhmica (IR drop) das curvas de GCD na configuração de dispositivo.	268

CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

Artigos revisados por pares relacionados a esta tese

- I. **LIMA, J.V.M.** et al. Enhancing charge storage in melanin via sulfur functionalization for supercapacitors applications. *Journal of Energy Storage*, v. 149, p. 120268, 2026. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.120268>
- II. **LIMA, J.V.M.** et al. Tailoring interlayer spacing of Ti₃C₂T_x MXene with organic acid doped polyaniline and polypyrrole for more stable supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds Communications*, v. 3, p. 100007, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jacomc.2024.100007>
- III. BORATTO, M.H.; **LIMA, J.V.M.** et al. Supercapacitor auto analyser: An automated data analysis software for supercapacitor characterization. *Journal of Energy Storage*, v. 63, p. 107095, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107095>
- IV. NOZELLA, N.L.; **LIMA, J.V.M.** et al. Melanin/PEDOT: PSS blend as organic mixed ionic electronic conductor (OMIEC) for sustainable electronics. *Materials Advances*, v. 4, n. 20, p. 4732-4743, 2023. <https://doi.org/10.1039/D3MA00573A>

Artigos revisados por pares não relacionados a esta tese

- I. BATAGIANNI, Eleftheria et al. Radical and Environmentally Friendly Route to Poly (fullerene) s Incorporating C₆₀, C₇₀, and PCBM. *Macromolecules*, v. 58, n. 3, p. 1686-1704, 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c02154>
- II. MOSTERT, A. B. et al. Exploring the chemistry and composition of black soldier fly eumelanin, a material for a circular economy. *Materials Advances*, v. 5, n. 22, p. 8986-8999, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4MA00825A>
- III. BRIZUELA GUERRA, Nayrim et al. Electrochemical doping effect on the conductivity of melanin-inspired materials. *ACS Applied Bio Materials*, v. 7, n. 4, p. 2186-2196, 2024. <https://doi.org/10.1021/acsabm.3c01166>
- IV. BRIZUELA GUERRA, Nayrim et al. Electrochemical behavior of non-functionalized and sulfonated melanins at different pH values. *Polymer International*, v. 73, n. 11, p. 992-1000, 2024. <https://doi.org/10.1002/pi.6678>
- V. DA SILVA, Rafael Aparecido et al. Effects of organic additives on film characteristics of flexible PEDOT: PSS/latex. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 34, n. 19, p. 1488, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10911-y>

- VI. LEMOS, Hugo G. et al. Electron transport bilayer with cascade energy alignment based on Nb₂O₅–Ti₃C₂ MXene/TiO₂ for efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 11, n. 10, p. 3571-3580, 2023.
<https://doi.org/10.1039/D3TC00022B>
- VII. ASSUNÇÃO, João Pedro F. et al. Interface passivation with Ti₃C₂T_x-MXene doped PMMA film for highly efficient and stable inverted perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 12, n. 2, p. 562-574, 2024.
<https://doi.org/10.1039/D3TC03810F>

SUMÁRIO

CAPÍTULO I. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	24
1.1. MOTIVAÇÃO.....	25
1.2. OBJETIVOS	31
CAPÍTULO II. INTRODUÇÃO AOS SUPERCAPACITORES.....	33
2.1. O QUE SÃO OS SUPERCAPACITORES?	33
2.2. MECANISMOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	36
2.2.1. CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA	38
2.2.2. PSEUDOCAPACITÂNCIA.....	40
2.3. CLASSIFICAÇÃO DOS SUPERCAPACITORES E FUNDAMENTOS DA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	47
2.3.1. POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO	53
2.3.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	54
2.3.3. CARGA/DESCARGA GALVANOSTÁTICA.....	59
2.3.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	61
CAPÍTULO III. 2D MXENES: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES EM SUPERCAPACITORES.....	66
3.1. O QUE SÃO OS MXENES?	65
3.2. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS MXENES.....	66
3.3. MECANISMOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA NOS MXENES.....	70
3.3.1. SISTEMAS AQUOSOS.....	71
3.3.2. SISTEMAS NÃO-AQUOSOS.....	73
3.4. DESAFIOS E TENDÊNCIAS.....	75
3.4.1. POLÍMEROS CONDUTORES COMO ESPAÇADORES	76
CAPÍTULO IV. MELANINAS: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES EM SUPERCAPACITORES.....	77
4.1. INTRODUÇÃO ÀS MELANINAS	80

4.2. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS.....	82
4.3. MELANINAS SULFONADAS	83
4.4. APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES	85
CAPÍTULO V. UM ESTUDO CRÍTICO DO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE MXENES PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA.....	91
5.1. MOTIVAÇÃO.....	89
5.2. EXPERIMENTAL	90
5.2.1. MATERIAIS	90
5.2.2. SÍNTESE DOS MXENE $Ti_3C_2T_x$, Nb_2CT_x , $Nb_4C_3T_x$ E $V_4C_3T_x$	90
5.2.3. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS	91
5.2.4. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	92
5.3. RESULTADOS	93
5.3.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS	93
5.3.2. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	99
5.4. CONCLUSÕES	119
CAPÍTULO VI. ADAPTANDO O ESPAÇAMENTO ENTRE CAMADAS DO $Ti_3C_2T_x$ MXENE COM PANI E PPY DOPADOS COM ÁCIDO ORGÂNICO.....	126
6.1. MOTIVAÇÃO.....	122
6.2. EXPERIMENTAL	123
6.2.1. MATERIAIS	123
6.2.2. SÍNTESE DA PANI E PPY	123
6.2.3. SÍNTESE DO $Ti_3C_2T_x$ MXENE	124
6.2.4. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS DISPERSÕES $Ti_3C_2T_x$ /PANI e $Ti_3C_2T_x$ /PPy.....	125
6.2.5. PREPARO DO GEL ELETRÓLITO H_2SO_4 -PVA.....	126
6.2.6. PREPARO DOS DISPOSITIVOS SIMÉTRICOS DE ESTADO SÓLIDO	126
6.2.7. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	127

6.3. RESULTADOS	128
6.4. CONCLUSÕES	148
CAPÍTULO VII. MELANINA FUNCIONALIZADA COM ENXOFRE PARA SUPERCAPACITORES.....	155
7.1. MOTIVAÇÃO.....	151
7.2. EXPERIMENTAL	153
7.2.1. MATERIAIS	153
7.2.2. SÍNTESE DOS PÓS DE MELANINA FUNCIONALIZADA	153
7.2.3. PREPARO DOS ELETRODOS DE MELANINA	154
7.2.4. PREPARO DOS ELETRODOS DE CARVÃO ATIVADO.....	155
7.2.5. CARACTERIZAÇÃO DAS MELANINAS.....	156
7.2.6. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	157
7.3. RESULTADOS	158
7.3.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS	158
7.3.2. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	164
7.4. CONCLUSÕES	177
CAPÍTULO VIII. INFLUÊNCIA DE GRUPOS CARBOXÍLICOS EM SUPERCAPACITORES BASEADOS EM MELANINA/PEDOT:PSS.....	185
8.1. MOTIVAÇÃO.....	180
8.2. EXPERIMENTAL	181
8.2.1. MATERIAIS	181
8.2.2. SÍNTESE DAS MELANINAS SULFONADAS.....	181
8.2.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS DE MELANINA SULFONADA/PEDOT:PSS	181
8.2.4. PREPARO DO GEL-ELETRÓLITO H ₃ PO ₄ -PVA	182
8.2.5. MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS SUPERCAPACITORES DE ESTADO SÓLIDO BASEDOS EM MELANINA SULFONADA/PEDOT:PSS.....	183

8.3. RESULTADOS	184
8.4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	201
REFERÊNCIAS.....	204
APÊNDICE A. CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES: CAPÍTULO V.....	238
APÊNDICE B. SUPERCAPACITOR AUTO ANALYSER.....	246
APÊNDICE C. CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES: CAPÍTULO VI	251
APÊNDICE D. CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES: CAPÍTULO VII.....	255

CAPÍTULO I

MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

1.1. MOTIVAÇÃO

Nas últimas décadas, tem-se intensificado a preocupação com as mudanças climáticas e o aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE), sobretudo em decorrência de atividades antropogênicas [1]. O relatório publicado em 2023 pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC) [2] indica que a temperatura média global no período de 2011–2020 foi aproximadamente 1,1 °C superior à do período de 1850–1900, principalmente devido às emissões antropogênicas de GEE. Caso essa tendência se mantenha, projeções apontam para um aumento da temperatura global da ordem de 5 a 6 °C até o final do século. Por outro lado, a limitação da concentração de CO₂ a cerca de 450 ppm pode restringir o aquecimento a valores próximos de 2 °C.

Com o objetivo de mitigar o crescimento das emissões de GEE, governos têm estabelecido acordos mais abrangentes voltados à expansão de energias renováveis, ao aumento da eficiência energética e à redução de emissões. Nesse contexto, a implantação de fontes renováveis tem apresentado avanços significativos nos últimos anos, conforme ilustrado na Figura 1. Por exemplo, o relatório Global Wind Energy Council 2023 (GWEC 2023) [3] aponta que, em 2022, foram instalados globalmente 78 GW de nova capacidade eólica, com projeções indicando que a capacidade acumulada poderá atingir 2 TW em aproximadamente sete anos. Adicionalmente, segundo a International Energy Agency [4], a geração de energia fotovoltaica aumentou em um recorde de 270 TWh em 2022, alcançando quase 1300 TWh.

Apesar desse crescimento, a demanda primária por energia tende a aumentar nos próximos anos, o que reforça a necessidade de ampliar o uso de fontes com baixa ou nenhuma emissão de carbono, como as energias renováveis, no contexto da transição para um sistema energético mais sustentável [1].

As fontes de energia renovável impõem desafios específicos aos sistemas convencionais de geração de eletricidade, principalmente em função de sua variabilidade e, em alguns casos, da limitada previsibilidade de disponibilidade. Enquanto fontes como hidroeletricidade de reservatório, biomassa e energia geotérmica podem operar de forma semelhante às usinas tradicionais, fontes como a eólica e a solar, que atualmente representam a maior parcela da expansão das energias renováveis, são inerentemente variáveis. Por essa razão, são frequentemente denominadas fontes de energia renovável intermitente ou variável [1].

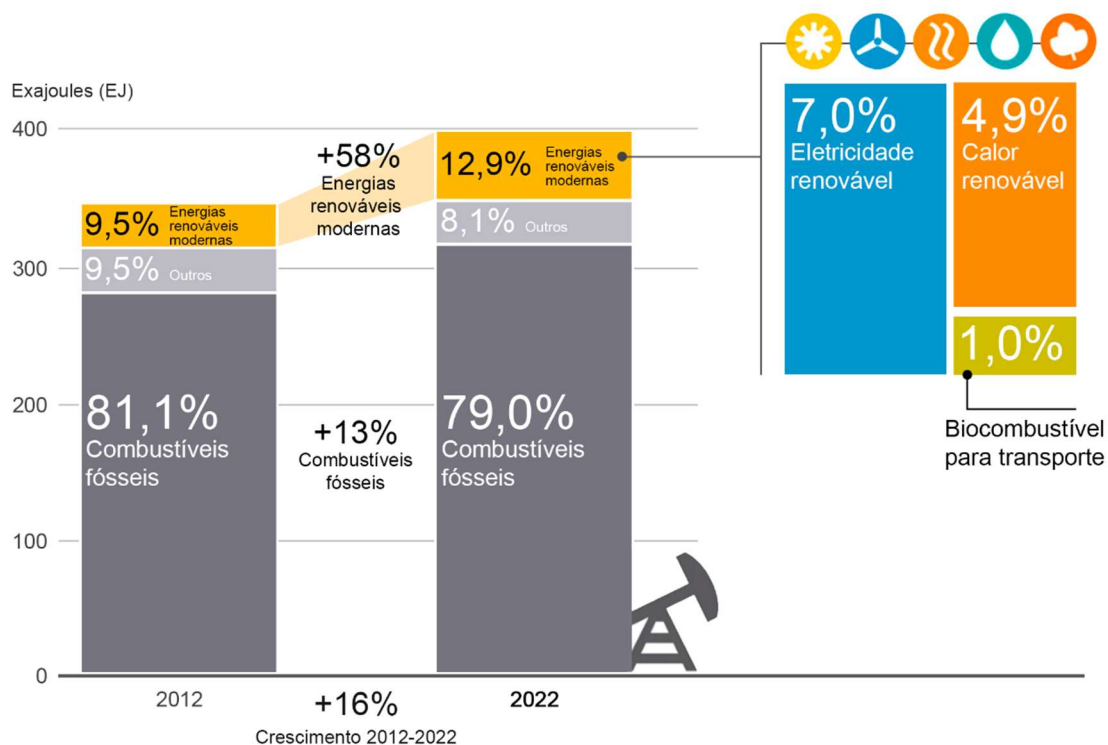


Figura 1. Participação das energias renováveis no consumo global de energia, no período de 2011 a 2021. Retirado de [5].

Estudos indicam que sistemas elétricos convencionais são capazes de acomodar a inserção direta dessas fontes até aproximadamente 10% da capacidade instalada sem impactos técnicos significativos ou aumento relevante de custos [6]. No entanto, no contexto da transição energética, projeta-se uma expansão substancial da participação de fontes renováveis, o que tende a intensificar as diferenças temporais entre geração e demanda. Esse cenário evidencia a necessidade de aumentar a flexibilidade operacional das redes elétricas.

Entre as diferentes estratégias propostas para ampliar essa flexibilidade, a integração de sistemas de armazenamento de energia destaca-se como uma das abordagens mais promissoras. Esses sistemas permitem armazenar energia em momentos de excedente e disponibilizá-la quando necessário, mitigando desequilíbrios temporais entre oferta e demanda [7]. Como consequência, possibilitam o melhor aproveitamento da energia gerada, reduzem perdas e favorecem a maior introdução de fontes renováveis na matriz energética. Adicionalmente, o armazenamento de energia pode impulsionar a geração distribuída, contribuindo para o suprimento em sistemas isolados e para o aumento do autoconsumo em sistemas conectados à rede [8,9]. Esses sistemas também desempenham papel relevante na estabilização da rede, atuando na regulação de frequência e tensão e na redução de congestionamentos [10,11].

Nesse contexto, o armazenamento eletroquímico de energia, aliado ao desenvolvimento de novos materiais, emerge como um elemento central para enfrentar os desafios associados à estabilidade do fornecimento energético. Entre as tecnologias disponíveis, baterias e supercapacitores (SCs) destacam-se como os principais dispositivos de armazenamento eletroquímico, cujas características e diferenças serão discutidas no Capítulo II. Nas últimas décadas, avanços significativos têm sido alcançados no desenvolvimento de materiais ativos de eletrodo, possibilitando a obtenção de supercapacitores de alta potência e baterias recarregáveis de alta densidade de energia. Ainda assim, cada uma dessas tecnologias apresenta limitações quando considerada isoladamente, dificultando o atendimento simultâneo das demandas por alta energia e alta potência.

Nesse cenário, dispositivos híbridos de armazenamento de energia têm sido amplamente investigados, buscando combinar as vantagens de ambas as tecnologias. Esses dispositivos visam avançar ao longo da diagonal do gráfico de Ragone (Figura 2), integrando a alta densidade de potência dos supercapacitores com a elevada densidade de energia das baterias. Nesse contexto, a densidade de energia refere-se à quantidade de energia armazenada por unidade de massa, enquanto a densidade de potência está relacionada à taxa de fornecimento de energia por unidade de massa, refletindo a capacidade do dispositivo de entregar carga em curtos intervalos de tempo.

Como um dos dispositivos com maior densidade de energia entre os sistemas de armazenamento eletroquímico, as baterias recarregáveis de íons de lítio (LiBs) têm apresentado avanços significativos e dominado o mercado desde a década de 1990 [12,13]. Apesar desse progresso, as LiBs ainda apresentam limitações relevantes, como baixa densidade de potência, vida útil finita e questões associadas à segurança operacional [14]. Nesse contexto, os supercapacitores emergem como uma alternativa complementar às LiBs, especialmente em aplicações que demandam alta potência e elevada estabilidade cíclica, características diretamente relacionadas aos seus mecanismos de armazenamento de energia (ver Capítulo II).

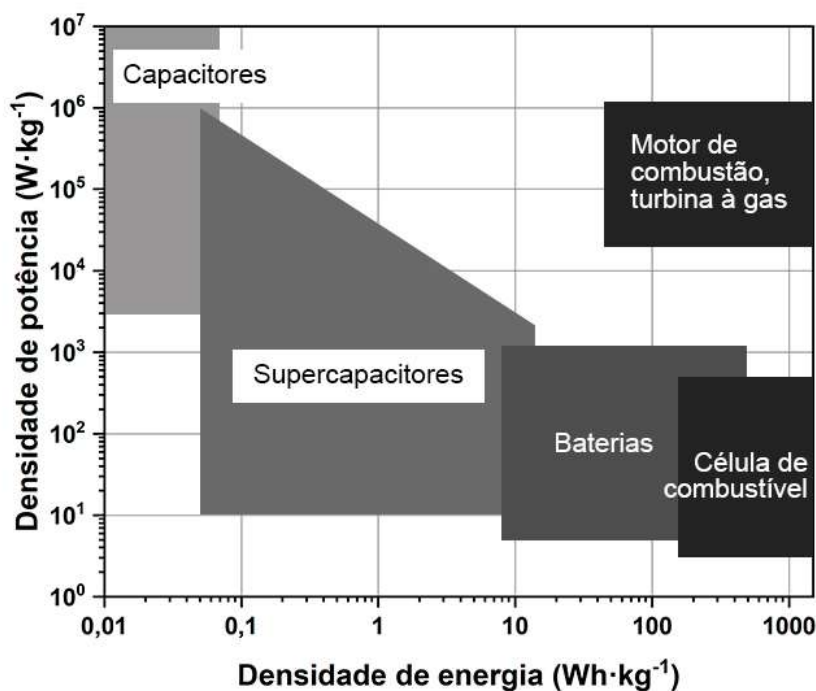


Figura 2. Gráfico de Ragone mostrando a densidade de potência vs. densidade de energia de vários dispositivos de armazenamento de energia. Adaptado de [15].

Por outro lado, a principal limitação dos SCs reside em sua baixa densidade de energia, ainda significativamente inferior à de outros dispositivos eletroquímicos, como as próprias LiBs ($\sim 300 \text{ Wh kg}^{-1}$) e as células de combustível ($\sim 350 \text{ Wh kg}^{-1}$). Dessa forma, o aumento da densidade de energia dos SCs representa um dos principais desafios na área, impulsionando o desenvolvimento de novos materiais e arquiteturas de eletrodos. Em particular, estratégias voltadas à engenharia de materiais têm sido amplamente exploradas, visando otimizar simultaneamente propriedades como área superficial, condutividade elétrica e atividade redox.

A relevância dessa temática no contexto da transição energética, aliada à crescente demanda por sistemas de armazenamento mais eficientes, reflete-se no aumento expressivo do número de publicações científicas relacionadas a supercapacitores ao longo dos últimos anos, conforme ilustrado na Figura 3.

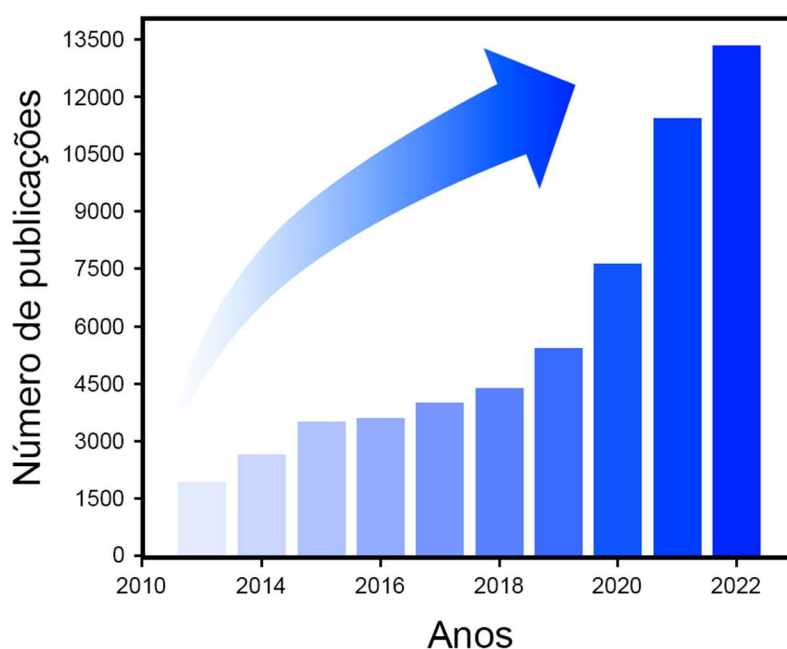


Figura 3. Número de publicações de artigos com a palavra-chave supercapacitor no período de 2012 a 2022. Adaptado de [16].

Os supercapacitores têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações devido às suas características como alta segurança operacional, baixo impacto ambiental e capacidade de contribuir para a eficiência energética em sistemas industriais. Além disso, o crescimento do mercado global de SCs tem sido impulsionado por diferentes fatores, incluindo a expansão de aplicações em sistemas de frenagem regenerativa, especialmente em elevadores e veículos elétricos e híbridos. De acordo com relatório da IDTechEx, o mercado global de SCs deverá atingir US\$ 8,3 bilhões até 2025 [17]. A região da Ásia-Pacífico apresenta a maior participação de mercado, além de registrar as taxas de crescimento mais elevadas entre 2016 e 2022, o que pode ser associado ao grande número de startups e ao rápido desenvolvimento tecnológico local. Em paralelo, a América do Norte e a Europa também acompanham essa tendência de crescimento, com destaque para a expansão de sistemas de armazenamento de energia em países como Japão, Singapura e Coreia do Sul.

Os supercapacitores também vêm sendo amplamente investigados para aplicações em dispositivos eletrônicos de baixa potência, especialmente no contexto da eletrônica portátil, sensores e sistemas embarcados [18]. Mais recentemente, dispositivos vestíveis (*wearable electronics*) têm sido integrados a baterias de filme fino ou microbaterias, desenvolvidas comercialmente para fornecer energia de forma eficiente a esses sistemas [18]. No entanto,

essas baterias flexíveis ainda apresentam limitações significativas, que restringem sua aplicação em cenários que demandam miniaturização e elevada potência.

Uma das principais limitações das baterias e microbaterias está associada à sua vida útil relativamente curta, o que representa um desafio em aplicações que requerem operação por milhares de ciclos. Essa limitação é particularmente crítica na área de dispositivos médicos, nos quais fontes de energia de longa duração são essenciais, especialmente em dispositivos implantáveis [18]. Além disso, as baterias apresentam, em geral, baixa densidade de potência, o que pode comprometer seu desempenho em aplicações que exigem fornecimento rápido de corrente ou operação em regimes pulsados.

Atualmente, os SCs destacam-se como uma das tecnologias mais promissoras e amplamente investigadas para aplicações em microeletrônica. Esses dispositivos são capazes de armazenar mais energia do que capacitores eletrolíticos convencionais, ao mesmo tempo em que apresentam densidades de potência significativamente superiores às das baterias. Além disso, os SCs podem operar por centenas de milhares a milhões de ciclos com elevada estabilidade, mantendo seu desempenho ao longo do tempo [19].

Devido a essas características, os supercapacitores configuram-se como candidatos altamente atrativos para sistemas de armazenamento de energia em dispositivos miniaturizados, especialmente em aplicações vestíveis. Nesse contexto, têm sido frequentemente integrados a diferentes tecnologias, como nanogeradores, células solares, sistemas de carregamento sem fio e sensores [20–22], permitindo o desenvolvimento de sistemas autônomos e multifuncionais. Assim, os SCs podem atuar como alternativa ou complemento às baterias, contribuindo para a redução de limitações associadas à vida útil e à potência, e viabilizando o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos mais compactos, eficientes e duráveis.

Nesse contexto, o desenvolvimento de materiais de eletrodo capazes de conciliar elevado desempenho eletroquímico, estabilidade a longo prazo e compatibilidade com aplicações emergentes, como dispositivos flexíveis e bioeletrônicos, torna-se um desafio central na área de supercapacitores. Materiais bidimensionais, como os MXenes, têm se destacado devido à sua elevada condutividade elétrica, química de superfície e capacidade de armazenamento de carga por mecanismos pseudocapacitivos. Paralelamente, biomateriais como a melanina apresentam propriedades únicas, incluindo biocompatibilidade, atividade redox e afinidade por íons, o que os torna particularmente promissores para aplicações em

interfaces bioeletrônicas. Assim, essas duas classes de materiais surgem como uma estratégia inovadora para o desenvolvimento de eletrodos avançados, capazes de integrar alto desempenho eletroquímico com funcionalidades adicionais, atendendo às demandas de sistemas de armazenamento de energia de próxima geração.

1.2. OBJETIVOS

Diante das limitações atuais dos supercapacitores, especialmente no que se refere à sua baixa densidade de energia, esta tese tem como objetivo principal o desenvolvimento e a investigação de materiais de eletrodo avançados, capazes de elevar o desempenho eletroquímico desses dispositivos e ampliar sua competitividade frente a outras tecnologias de armazenamento de energia. Para isso, busca-se explorar estratégias baseadas em materiais bidimensionais e biomateriais funcionais, visando integrar elevada capacidade de armazenamento de carga, estabilidade cíclica e propriedades adequadas para aplicações emergentes.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Sintetizar e investigar as propriedades estruturais, químicas e eletroquímicas dos MXenes $Ti_3C_2T_x$, Nb_2CT_x , $Nb_4C_3T_x$ e $V_4C_3T_x$, avaliando sua aplicabilidade como materiais ativos para armazenamento de energia.
2. Desenvolver e otimizar eletrodos baseados em $Ti_3C_2T_x$, explorando a incorporação de polímeros condutores, polianilina (PANI) e polipirrol (PPy), dopados com ácido 4-dodecilbenzenossulfônico (DBSA), com o objetivo de melhorar a estabilidade cíclica e aumentar a densidade de energia dos dispositivos.
3. Investigar o uso de melaninas sulfonadas como materiais de eletrodo, com ênfase na correlação entre estrutura química (grau de sulfonação e presença de grupos carboxílicos) e mecanismos de armazenamento de carga.
4. Projetar e avaliar eletrodos híbridos baseados em melanina e PEDOT:PSS, visando a obtenção de dispositivos com maior densidade de energia e potencial aplicação em sistemas flexíveis e bioeletrônicos.

CAPÍTULO II

INTRODUÇÃO AOS SUPERCAPACITORES

Neste capítulo, são apresentados os conceitos fundamentais necessários para a compreensão dos supercapacitores e dos principais mecanismos envolvidos no armazenamento de energia eletroquímica nesses dispositivos. Inicialmente, são discutidos os princípios de funcionamento dos supercapacitores, abordando os fenômenos de capacitância de dupla camada elétrica (*electric double-layer capacitance*, EDLC) e pseudocapacitância. Em seguida, são estabelecidas as principais diferenças entre os mecanismos de armazenamento de carga em supercapacitores e baterias recarregáveis, com ênfase nos aspectos cinéticos, termodinâmicos e estruturais associados a cada processo.

Por fim, são introduzidos os fundamentos das principais técnicas de caracterização eletroquímica utilizadas neste trabalho, incluindo voltametria cíclica (CV, *cyclic voltammetry*), carga/descarga galvanostática (GCD, *galvanostatic charge/discharge*) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, *electrochemical impedance spectroscopy*), destacando seus princípios de operação e sua aplicação na investigação de materiais e dispositivos para armazenamento de energia.

2.1. O QUE SÃO OS SUPERCAPACITORES?

Para compreender o funcionamento dos supercapacitores (SCs), é fundamental retomar o conceito de capacitância. A capacitância C representa a capacidade de um capacitor armazenar carga elétrica em resposta a uma diferença de potencial aplicada. No caso ideal de um capacitor de placas paralelas, a capacitância pode ser expressa por [19]:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad 1$$

em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), ϵ_r é a permissividade relativa do meio dielétrico, A é a área das placas (m^2) e d é a distância entre elas. Dessa forma, observa-se que a capacitância aumenta com o aumento da área superficial e com a diminuição da distância entre as placas, permitindo maior armazenamento de carga para uma mesma diferença de potencial.

Embora capacitores convencionais apresentem elevada densidade de potência, a quantidade total de energia armazenada é relativamente baixa. Nesse sentido, torna-se altamente desejável aumentar a densidade de energia sem comprometer a capacidade de fornecimento rápido de energia. Uma estratégia eficaz para isso envolve o uso de materiais

nanoestruturados, que proporcionam áreas superficiais extremamente elevadas. A redução das dimensões dos materiais para a escala nanométrica não apenas aumenta a área disponível para armazenamento de carga, como também reduz os comprimentos de difusão iônica, favorecendo processos eletroquímicos mais rápidos [19,23].

Além disso, nos supercapacitores, o dielétrico convencional é substituído por um eletrólito, permitindo uma redução significativa da distância efetiva de separação de cargas. Após a polarização do sistema, os íons do eletrólito migram para a superfície dos eletrodos de carga oposta, formando a chamada dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito. Essa separação ocorre de maneira rápida e reversível, com uma distância característica da ordem de dimensões moleculares (tipicamente alguns angstroms), muito inferior àquela observada em capacitores convencionais, que pode variar de micrômetros a milímetros. O dispositivo resultante dessa configuração é denominado supercapacitor, caracterizado por combinar alta densidade de potência com maior capacidade de armazenamento de energia em comparação aos capacitores tradicionais.

De maneira geral, os supercapacitores são constituídos por dois eletrodos (positivo e negativo), um eletrólito, um separador, além de coletores de corrente e um invólucro (Figura 4) [19]. Os eletrodos representam os componentes ativos do dispositivo, sendo responsáveis pelo armazenamento de carga elétrica por meio de processos eletroquímicos que ocorrem em sua superfície ou volume. Esses eletrodos permitem a transferência de elétrons entre as duas meias-células por meio de um circuito externo.

O eletrólito, por sua vez, pode ser líquido, gel ou sólido, devendo apresentar elevada condutividade iônica e estabilidade química dentro da janela de potencial de operação do dispositivo. Sua principal função é garantir o transporte de íons entre os eletrodos durante os processos de carga e descarga. O separador consiste em uma membrana porosa eletricamente isolante, posicionada entre os eletrodos, cuja função é evitar o curto-circuito elétrico, ao mesmo tempo em que permite a difusão dos íons através de sua estrutura.

Em configurações mais avançadas, especialmente em dispositivos flexíveis ou de estado sólido, o uso de eletrólitos poliméricos ou em gel pode dispensar a necessidade de um separador convencional, uma vez que esses materiais podem simultaneamente atuar como meio condutor iônico e barreira física entre os eletrodos, representando um avanço relevante no desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia [24,25].



Figura 4. Esquema ilustrativo dos componentes utilizados para a montagem de um SC. Adaptado de [26].

Os coletores de corrente são responsáveis por promover a transferência eficiente de elétrons entre os eletrodos e o circuito externo, devendo apresentar alta condutividade elétrica e boa estabilidade química. Por fim, o invólucro desempenha um papel essencial na integridade do dispositivo, garantindo suporte mecânico, vedação do sistema, evitando a evaporação do eletrólito e protegendo o dispositivo contra influências externas que possam comprometer seu desempenho.

Os supercapacitores diferem dos capacitores convencionais em dois aspectos fundamentais: (i) apresentam eletrodos com áreas superficiais extremamente elevadas, geralmente obtidas por meio de materiais porosos e nanoestruturados; e (ii) a distância efetiva de separação de cargas na interface eletrodo/eletrólito é significativamente menor, correspondente à espessura da dupla camada elétrica. Como consequência, a capacitância dos SCs é várias ordens de grandeza superior à dos capacitores convencionais [19,23]. Enquanto capacitores elétricos e eletrolíticos operam tipicamente nas faixas de pF, nF e mF, supercapacitores comerciais podem atingir capacitâncias da ordem de centenas a milhares de farads.

É importante destacar que a dupla camada elétrica, conceito que será abordado na Seção 2.2, forma-se em ambas as interfaces eletrodo/eletrólito (eletrodo positivo e negativo). Assim, um supercapacitor pode ser descrito como dois capacitores conectados em série, o que implica

que a capacitância total do dispositivo é governada pela combinação das capacitâncias individuais de cada eletrodo.

Do ponto de vista histórico, o conceito de armazenamento de carga por dupla camada elétrica foi inicialmente descrito em uma patente depositada pela General Electric em 1957, na qual se utilizava um eletrodo de carbono poroso acoplado a um coletor de corrente e ácido sulfúrico como eletrólito [23]. Apesar disso, o dispositivo não foi comercializado. O primeiro capacitor de dupla camada elétrica disponível comercialmente foi introduzido em 1971 pela *Nippon Electric Corporation*, com base em uma patente previamente registrada pela Standard Oil of Ohio, sendo considerado um marco no desenvolvimento de capacitores eletroquímicos para aplicações práticas.

Posteriormente, a própria *Nippon Electric Corporation* popularizou o termo *supercapacitor* para descrever esse tipo de dispositivo, enquanto o *Pinnacle Research Institute* introduziu a denominação *ultracapacitor*. Atualmente, os termos supercapacitor, ultracapacitor e capacitor eletroquímico são utilizados de forma análoga na literatura para se referir a dispositivos baseados no armazenamento de carga eletroquímica em interfaces eletrodo/eletrólito.

2.2. MECANISMOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Em dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica, o armazenamento de carga pode ocorrer por diferentes mecanismos, dependendo da natureza do material de eletrodo e da interação com o eletrólito. De forma geral, a carga pode ser armazenada por meio de processos não-faradaicos, associados à formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, ou por processos faradaicos, envolvendo reações redox [19].

Nos capacitores de dupla camada elétrica EDLCs, o armazenamento de carga ocorre exclusivamente na superfície do eletrodo, por meio da adsorção eletrostática de íons provenientes do eletrólito. Esse mecanismo é caracterizado pela ausência de transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito, sendo, portanto, classificado como não-faradaico (Figura 5a). Dessa forma, materiais com elevada área superficial específica, como os materiais à base de carbono, são amplamente utilizados, uma vez que maximizam a quantidade de carga armazenada por unidade de massa.

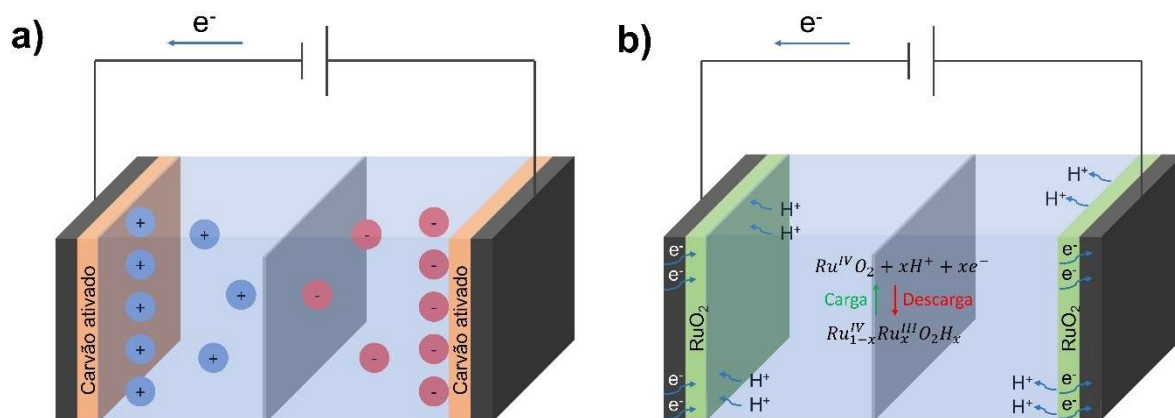


Figura 5. Representação esquemática de (a) um capacitor de dupla camada elétrica e (b) um pseudocapacitor. Adaptado de [19].

Por outro lado, em sistemas como baterias recarregáveis, o armazenamento de energia ocorre predominantemente por meio de reações faradaicas que envolvem a inserção e extração de íons no interior (*bulk*) do material ativo. Nesses casos, o desempenho do dispositivo está fortemente relacionado à difusão iônica e às transformações estruturais associadas, o que geralmente resulta em maior densidade de energia, porém com limitações em termos de potência e estabilidade cíclica.

Os pseudocapacitores representam uma classe intermediária entre esses dois mecanismos (Figura 5b). Nesses dispositivos, o armazenamento de carga também envolve reações redox, porém estas ocorrem predominantemente na superfície ou em regiões próximas à superfície do eletrodo, sem necessidade de difusão profunda no *bulk* do material [27,28]. Como consequência, os pseudocapacitores podem combinar maior densidade de energia em relação aos EDLCs com taxas de resposta mais rápidas do que sistemas puramente faradaicos. Nesse contexto, o comprimento característico de difusão iônica (l) é significativamente menor que a espessura da camada de difusão, isto é:

$$l \ll 2\sqrt{Dt} \quad 2$$

onde D é o coeficiente de difusão e t é o tempo. Essa relação evidencia que, em sistemas pseudocapacitivos, a limitação difusional é significativamente reduzida em comparação aos sistemas puramente faradaicos, contribuindo para respostas eletroquímicas mais rápidas.

Para uma análise mais detalhada dos fundamentos físicos e eletroquímicos associados a esses mecanismos de armazenamento, os tópicos de dupla camada elétrica e pseudocapacitância serão abordados separadamente nas seções seguintes.

2.2.1. CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA

O mecanismo de armazenamento de energia em capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs) baseia-se na adsorção eletrostática de íons na interface eletrodo/eletrólito, sem a ocorrência de reações faradaicas [29]. Nesse contexto, o desempenho do dispositivo está diretamente relacionado à área superficial acessível do eletrodo e à sua condutividade elétrica. Por essa razão, materiais à base de carbono nanoestruturado têm sido amplamente empregados, devido à sua elevada área específica, boa condutividade elétrica e estabilidade eletroquímica. Exemplos incluem derivados de grafeno [30,31], carvão ativado [32,33], nanotubos de carbono [34,35], fibras de carbono [36,37], tecidos de carbono [38,39], bem como aerogéis de carbono [40,41], os quais apresentam, além de alto desempenho, relativa abundância e baixo custo.

De maneira geral, supercapacitores baseados puramente em EDLCs exibem elevada densidade de potência e excelente estabilidade cíclica. Do ponto de vista eletroquímico, esses dispositivos são caracterizados por curvas CV com formato aproximadamente retangular e curvas GCD com perfil quase triangular [29]. Esse comportamento decorre da natureza não-faradaica do armazenamento de carga, no qual os processos de adsorção e dessorção iônica na interface eletrodo/eletrólito ocorrem de forma rápida e reversível, resultando em uma resposta praticamente linear entre corrente e variação de potencial.

O primeiro modelo teórico proposto para descrever a formação da dupla camada elétrica foi apresentado por Hermann von Helmholtz em 1879 [42]. Nesse modelo, um eletrodo polarizado em solução eletrolítica atrai contra-íons e repele co-íons, formando duas camadas de carga oposta organizadas de maneira compacta na interface eletrodo/eletrólito. Essa estrutura pode ser aproximada por um capacitor de placas paralelas, cuja capacitância é descrita pela Eq. 1.

Entretanto, o modelo de Helmholtz assume uma distribuição estática e rígida de íons, desconsiderando sua mobilidade térmica e os efeitos difusionais. Para superar essa limitação, foi proposto o modelo de Gouy–Chapman [43,44], no qual os íons são tratados como cargas pontuais em solução, cuja distribuição espacial segue uma estatística de Boltzmann. Esse modelo introduz o conceito de camada difusa, na qual a concentração de íons varia

continuamente com a distância em relação à superfície do eletrodo. Apesar de representar um avanço significativo, o modelo de Gouy–Chapman [43,44] apresenta limitações em sistemas altamente carregados, onde efeitos de tamanho finito dos íons e interações específicas tornam-se relevantes.

Como evolução desses modelos, o modelo de Gouy–Chapman–Stern [45] combina a descrição de uma camada compacta próxima ao eletrodo com uma região difusa mais afastada, fornecendo uma representação mais realista da estrutura da dupla camada elétrica. De acordo com esse modelo (Figura 6), a interface eletrodo/eletrólito é composta pelo plano interno de Helmholtz (*inner Helmholtz plane*, IHP), onde íons especificamente adsorvidos podem perder parcialmente sua camada de solvatação, e pelo plano externo de Helmholtz (*outer Helmholtz plane*, OHP), que delimita a região de íons totalmente solvatados. Além disso, uma camada difusa estende-se em direção ao volume do eletrólito.

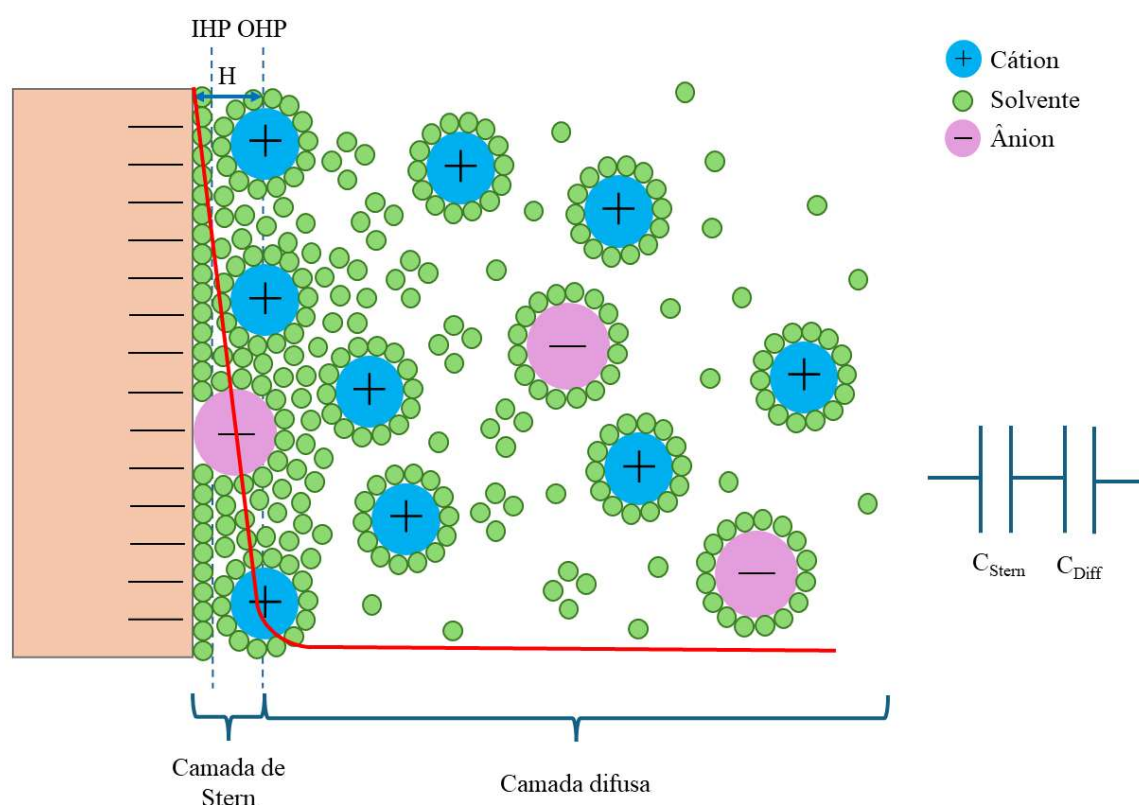


Figura 6. Modelo de dupla camada elétrica de Gouy–Chapman–Stern. IHP e OHP representam o plano interno e externo de Helmholtz, respectivamente. O esquema também mostra as camadas de Stern e a camada difusa, bem como o gradiente de potencial na dupla camada. O circuito inserido mostra a associação em série das capacitâncias relacionadas a camada de Stern e camada difusa. Adaptado de [19].

Do ponto de vista eletrostático, o potencial elétrico decai rapidamente na região da camada de Stern (IHP + OHP), apresentando um comportamento aproximadamente linear, enquanto na camada difusa a variação de potencial é mais gradual, tendendo a um valor constante no interior do eletrólito [19]. Como consequência, a capacitância total da dupla camada (C_{dl}) pode ser descrita como a associação em série das contribuições da camada compacta e da camada difusa, sendo expressa por [19]:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_{Stern}} + \frac{1}{C_{Diff}} \quad 3$$

onde C_{Stern} corresponde à capacitância associada à camada compacta (camada de Stern), enquanto C_{Diff} representa a contribuição da camada difusa da dupla camada elétrica. Essa representação evidencia que a capacitância total é governada pela combinação dessas duas regiões, sendo frequentemente limitada pela menor das contribuições, em função da associação em série.

O fenômeno de formação da dupla camada elétrica ocorre simultaneamente nos eletrodos positivo e negativo de um supercapacitor. Assim, cada interface eletrodo/eletrólito pode ser tratada como um capacitor individual. Consequentemente, a capacitância total da célula (C_{cell}) resulta da associação em série dessas duas interfaces, sendo expressa por:

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_n} \quad 4$$

em que C_p e C_n são as capacitâncias do eletrodo positivo e negativo, respectivamente.

2.2.2. PSEUDOCAPACITÂNCIA

O termo pseudocapacitância tem origem no conceito de *pseudocapacidade*, introduzido por David C. Grahame em 1941 [46], para descrever contribuições de armazenamento de carga eletroquimicamente reversíveis não associadas à formação da dupla camada elétrica. Posteriormente, Brian E. Conway e Eli Gileadi expandiram esse conceito no início da década de 1960 [47], relacionando-o a processos de transferência de carga acoplados à adsorção de espécies na superfície do eletrodo. Nesse contexto, a pseudocapacitância foi inicialmente descrita em termos da fração de cobertura superficial (θ), com base no modelo de adsorção de Langmuir [47,48].

Diferentemente dos EDLCs, nos quais o armazenamento de carga ocorre por adsorção eletrostática, a pseudocapacitância envolve reações faradaicas rápidas e reversíveis. No entanto, essas reações são tipicamente confinadas à superfície ou a regiões próximas à superfície do eletrodo, não envolvendo difusão profunda no *bulk* nem transformações estruturais significativas, como ocorre em sistemas típicos de baterias. Essa distinção confere aos materiais pseudocapacitivos a capacidade de combinar maior densidade de energia com respostas cinéticas rápidas.

O desenvolvimento conceitual da pseudocapacitância ocorreu em paralelo a observações experimentais de processos eletroquímicos rápidos, como a deposição em subpotencial (*underpotential deposition*, UPD) e sistemas baseados em eletrodos modificados por filmes finos [49]. A UPD corresponde à deposição de monocamadas metálicas sobre um substrato distinto em potenciais mais positivos do que aqueles necessários para a deposição em massa. Esses processos apresentam elevada reversibilidade e relação linear entre corrente e velocidade de varredura em determinadas condições, características típicas de respostas pseudocapacitivas. No entanto, sua aplicação prática em armazenamento de energia é limitada devido à baixa quantidade de carga envolvida.

Um avanço significativo ocorreu em 1971, quando Trasatti e colaboradores demonstraram o comportamento pseudocapacitivo de filmes finos de RuO₂ em eletrólitos ácidos [50]. Diferentemente de superfícies monocristalinas, esses filmes exibiram respostas altamente reversíveis e quase retangulares em voltametria cíclica, atribuídas a reações redox superficiais rápidas [28]. Valores de capacitância específica de até 720 F g⁻¹ (200 mAh g⁻¹) foram posteriormente reportados, parâmetro muito superior aos atingidos por eletrodos tipicamente empregados em EDLCs [51]. Apesar do excelente desempenho, o alto custo do rutênio (aproximadamente US\$ 8000/kg em 2020) limita sua aplicação em larga escala [48].

Esse cenário impulsionou a busca por materiais alternativos, mais abundantes e de menor custo. Nesse contexto, óxidos de metais de transição, como MnO₂, têm sido amplamente investigados. Em 1999, Yong-Mook Lee e John B. Goodenough demonstraram que MnO₂ amorfo e hidratado apresenta comportamento pseudocapacitivo em eletrólitos aquosos neutros [52], com capacitâncias relevantes associadas a reações redox superficiais envolvendo cátions do eletrólito. Apesar de sua baixa condutividade elétrica, o MnO₂ permanece como um dos materiais pseudocapacitivos mais estudados, devido à sua viabilidade econômica e ambiental.

Outra classe importante de materiais pseudocapacitivos corresponde aos polímeros condutores (*conducting polymers*, CPs), investigados desde a década de 1980 [53]. Nesses materiais, o armazenamento de carga ocorre por meio de processos reversíveis de dopagem/desdopagem, envolvendo a inserção/remoção de íons do eletrólito para compensação de carga ao longo da cadeia polimérica [48,54]. Polímeros como polianilina (PANI), polipirrol (PPy) e poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) são amplamente utilizados devido à sua elevada capacitância teórica. No entanto, limitações associadas à estabilidade cíclica, mudanças volumétricas e difusão iônica no *bulk* ainda representam desafios. Estratégias como a combinação com materiais de carbono têm sido empregadas para melhorar o desempenho e a durabilidade desses sistemas.

Além disso, mecanismos pseudocapacitivos associados à intercalação de íons também têm sido amplamente estudados. Na década de 1990, Brian E. Conway descreveu a intercalação de íons Li^+ como um processo pseudocapacitivo bidimensional em certos óxidos e sulfetos de metais de transição [55,56]. Em materiais como TiO_2 e Nb_2O_5 , a difusão iônica pode ocorrer rapidamente ao longo de direções cristalográficas específicas, sem induzir transições de fase significativas, resultando em comportamento eletroquímico semelhante ao de capacitores [57].

Mais recentemente, a descoberta dos MXenes, uma classe de carbetos e nitretos bidimensionais de metais de transição, abriu novas perspectivas para materiais pseudocapacitivos [58]. Esses materiais combinam alta condutividade elétrica com superfícies funcionalizadas, permitindo processos rápidos de intercalação iônica. Por exemplo, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ pode armazenar íons H^+ em eletrólitos ácidos com cinética extremamente rápida, mantendo comportamento pseudocapacitivo mesmo em altas velocidades de varredura [59]. Uma visão geral da evolução dos principais materiais pseudocapacitivos é apresentada na Figura 7.

Como mencionado anteriormente, Conway e Gileadi introduziram, em 1962, o conceito de pseudocapacitância para descrever a capacitância reversível associada à adsorção eletroquímica de espécies na superfície de eletrodos [47]. A abordagem cinética proposta considerava uma dependência aproximadamente linear do calor de adsorção com a cobertura superficial das espécies eletrodepositadas, resultando em uma capacitância diretamente relacionada à fração de superfície ocupada.

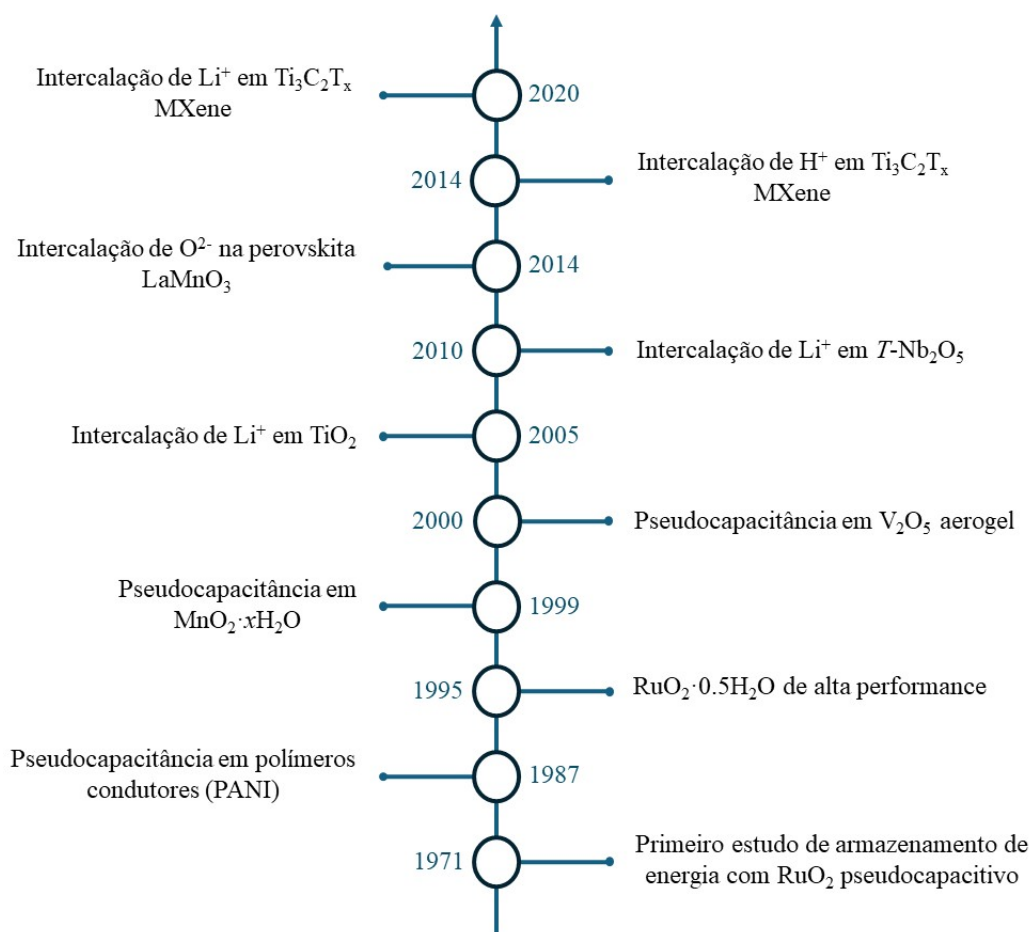


Figura 7. Linha do tempo dos principais materiais pseudocapacitivos. Adaptado de [48].

Posteriormente, Brian E. Conway expandiu esse conceito para diferentes mecanismos de armazenamento pseudocapacitivo, classificando-os em três categorias principais: (i) pseudocapacitância de adsorção, associada à formação de monocamadas na superfície do eletrodo (Figura 8a) [60]; (ii) pseudocapacitância redox, envolvendo reações faradaicas rápidas e reversíveis, como no caso de óxidos metálicos hidratados (Figura 8b) [61]; e (iii) pseudocapacitância de intercalação, relacionada à inserção de íons em estruturas cristalinas sem mudanças de fase significativas (Figura 8c) [56].

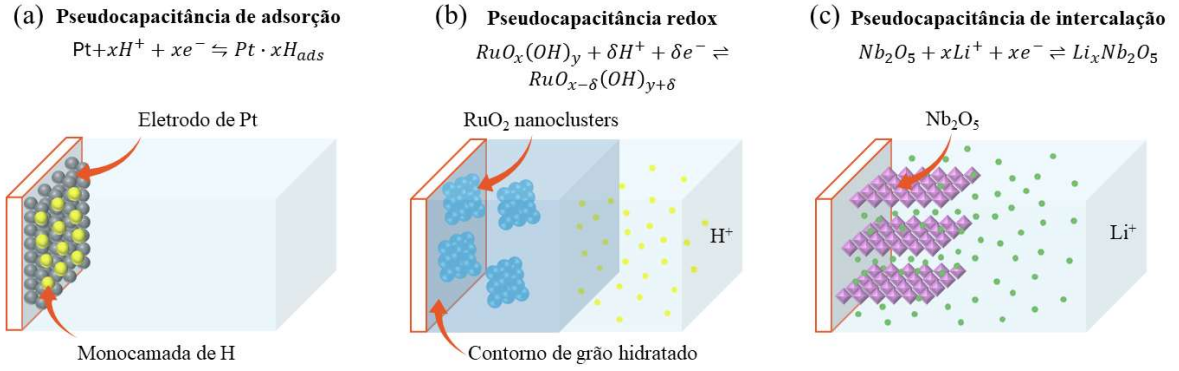


Figura 8. Ilustração dos três tipos de mecanismos que dão origem a pseudocapacitância, conforme definido por Conway. **(a)** capacitância de adsorção, **(b)** pseudocapacitância redox e **(c)** pseudocapacitância de intercalação. Adaptado de [48].

Em todos esses casos, a extensão da reação eletroquímica (ξ), seja ela definida em termos de cobertura superficial, grau de oxidação ou quantidade de espécies intercaladas, apresenta uma dependência linear ou quase linear com o potencial aplicado (V). Essa relação fundamenta a definição termodinâmica de pseudocapacitância, expressa como:

$$C = \frac{\partial \xi}{\partial V} \quad 5$$

indicando que a capacitância está diretamente associada à variação da extensão da reação em resposta a mudanças no potencial.

Para um entendimento mais aprofundado, pode-se revisar o formalismo desenvolvido por Conway para a pseudocapacitância de adsorção [60]. A eletrossorção de um cátion A^+ na superfície de um substrato condutor M pode ser representada por:



Nesse contexto, assume-se que as espécies adsorvidas seguem uma isoterma de Langmuir, de modo que a fração de cobertura superficial θ é descrita por:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC_A e^{VF/RT} \quad 7$$

onde C_A é a concentração do cátion na solução, K é a razão entre as constantes de velocidade das reações direta e reversa, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e V é o potencial do eletrodo.

Rearranjando a Eq. 7, obtém-se uma expressão análoga à equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{1}{KC_A} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \quad 8$$

em que E^0 representa o potencial padrão do sistema. Nesse caso, a razão entre espécies reduzidas e oxidadas é substituída pela razão entre sítios ocupados e desocupados na superfície do eletrodo.

Considerando que a carga total necessária para formar uma monocamada completa de espécies adsorvidas é q , a pseudocapacitância associada ao processo pode ser definida como:

$$C_\Phi = q \frac{d\theta}{dV} = \frac{qF}{RT} \cdot \frac{KC_A e^{VF/RT}}{(1 + KC_A e^{VF/RT})^2} = \frac{qF}{RT} \theta(1-\theta) \quad 9$$

Essa relação evidencia que a pseudocapacitância depende diretamente da variação da cobertura superficial com o potencial aplicado. Em particular, para um processo ideal governado pela isoterma de Langmuir, a pseudocapacitância atinge um valor máximo quando $\theta = 0,5$, ou seja, quando metade dos sítios ativos está ocupada. Assim, a pseudocapacitância apresenta uma dependência intrínseca com o potencial e com o estado de ocupação da superfície [48].

A partir desse formalismo, observa-se que a pseudocapacitância é, em essência, um fenômeno dependente do potencial, mesmo em sistemas mais complexos que envolvem múltiplas reações faradaicas e interações entre espécies adsorvidas. No entanto, experimentalmente, diversos materiais pseudocapacitivos não exibem picos redox bem definidos em curvas de voltametria cíclica [48]. Esse comportamento pode ser explicado pela superposição de contribuições de dupla camada elétrica e processos faradaicos superficiais.

Nesse sentido, Constantin e colaboradores [62] propuseram que, em muitos materiais, a resposta eletroquímica resulta da combinação de correntes capacitivas (EDLC) e pseudocapacitivas, como ilustrado na Figura 9. Nesses casos, a corrente associada à dupla camada elétrica pode ser comparável ou até superior à contribuição faradaica, resultando em perfis de CV quase retangulares, mesmo na presença de processos redox.

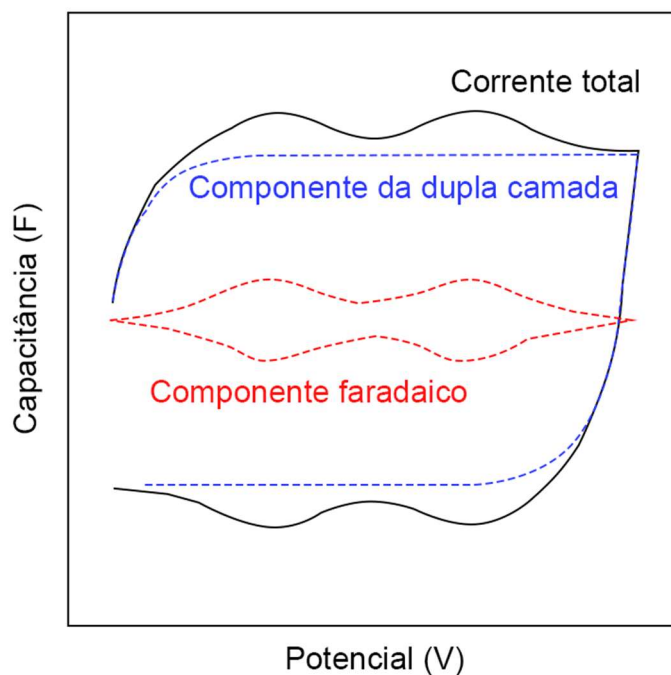


Figura 9. Curva CV obtida através da combinação linear das cargas de dupla camada e reações faradaicas de superfície, que poderiam dar origem a uma capacitância geral quase constante. Adaptado de [48].

Para que essa contribuição significativa de dupla camada seja observada, é necessário que o material apresente uma área superficial eletroquimicamente ativa elevada, frequentemente superior àquela estimada por técnicas convencionais de adsorção física ou química. Além disso, a interação entre processos faradaicos e não-faradaicos torna-se particularmente relevante em materiais que confinam espécies eletrolíticas, como óxidos hidratados (e.g., RuO_2), nos quais efeitos de transporte iônico, solvatação e estrutura da interface desempenham papéis determinantes no comportamento eletroquímico [48].

Conway generalizou sua abordagem para os demais mecanismos de pseudocapacitância, substituindo a fração de cobertura superficial (θ) pela ocupação da rede cristalina (χ) no caso da pseudocapacitância de intercalação, e pela razão entre as espécies oxidada e reduzida ($[\text{Ox}]/[\text{Red}]$) para a pseudocapacitância redox. Essa formulação termodinâmica estabelece uma relação direta entre a capacitância e o potencial aplicado, independentemente do mecanismo específico envolvido.

Entretanto, conforme destacado por Conway, a distinção fundamental entre processos pseudocapacitivos e aqueles típicos de baterias reside em suas características cinéticas. Processos pseudocapacitivos são altamente reversíveis e apresentam cinética rápida, com

mínima limitação por transporte de massa. Em contraste, sistemas baseados em baterias frequentemente envolvem difusão iônica no *bulk* e transformações de fase significativas, o que resulta em respostas mais lentas e maior histerese eletroquímica.

Como consequência, materiais pseudocapacitivos exibem assinaturas eletroquímicas características de elevada reversibilidade, incluindo curvas CV com perfis aproximadamente espelhados entre os ciclos anódico e catódico, bem como curvas GCD com baixa ou nenhuma histerese. Essas características refletem a eficiência dos processos de armazenamento de carga e estão diretamente associadas à obtenção de altas densidades de potência e elevada estabilidade cíclica [48].

Nesse contexto, a análise conjunta de curvas de CV e GCD constitui uma ferramenta fundamental para a identificação dos diferentes mecanismos de armazenamento de energia em eletrodos. A Figura 10 ilustra como essas assinaturas eletroquímicas podem ser utilizadas para distinguir entre comportamentos predominantemente capacitivos (EDLC), pseudocapacitivos e controlados por difusão.

É importante destacar que o conceito de pseudocapacitância, bem como suas distinções em relação aos mecanismos puramente capacitivos (EDLC) e aos processos típicos de baterias, permanece como um tema de intensa investigação na literatura. Nesse contexto, avanços experimentais e teóricos têm contribuído para um refinamento contínuo da compreensão dos mecanismos envolvidos, especialmente no que diz respeito à interrelação entre fenômenos de superfície, processos redox e limitações cinéticas. Como resultado, o entendimento da pseudocapacitância tem evoluído significativamente ao longo dos últimos anos, impulsionado pelo desenvolvimento de novos materiais e técnicas de caracterização [63].

2.3. CLASSIFICAÇÃO DOS SUPERCAPACITORES E FUNDAMENTOS DA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

De modo geral, as propriedades eletroquímicas de materiais ativos para eletrodos são avaliadas por meio de configurações experimentais de dois e três eletrodos (2E e 3E, respectivamente) [64]. Na configuração de dois eletrodos, o dispositivo é composto por um par de eletrodos contendo os materiais ativos, separados por um meio poroso eletricamente isolante e permeável a íons (separador), conforme ilustrado na Figura 4 [19]. Nessa configuração, a resposta eletroquímica reflete o comportamento do dispositivo completo, sendo influenciada simultaneamente pelas propriedades de ambos os eletrodos e do eletrólito.

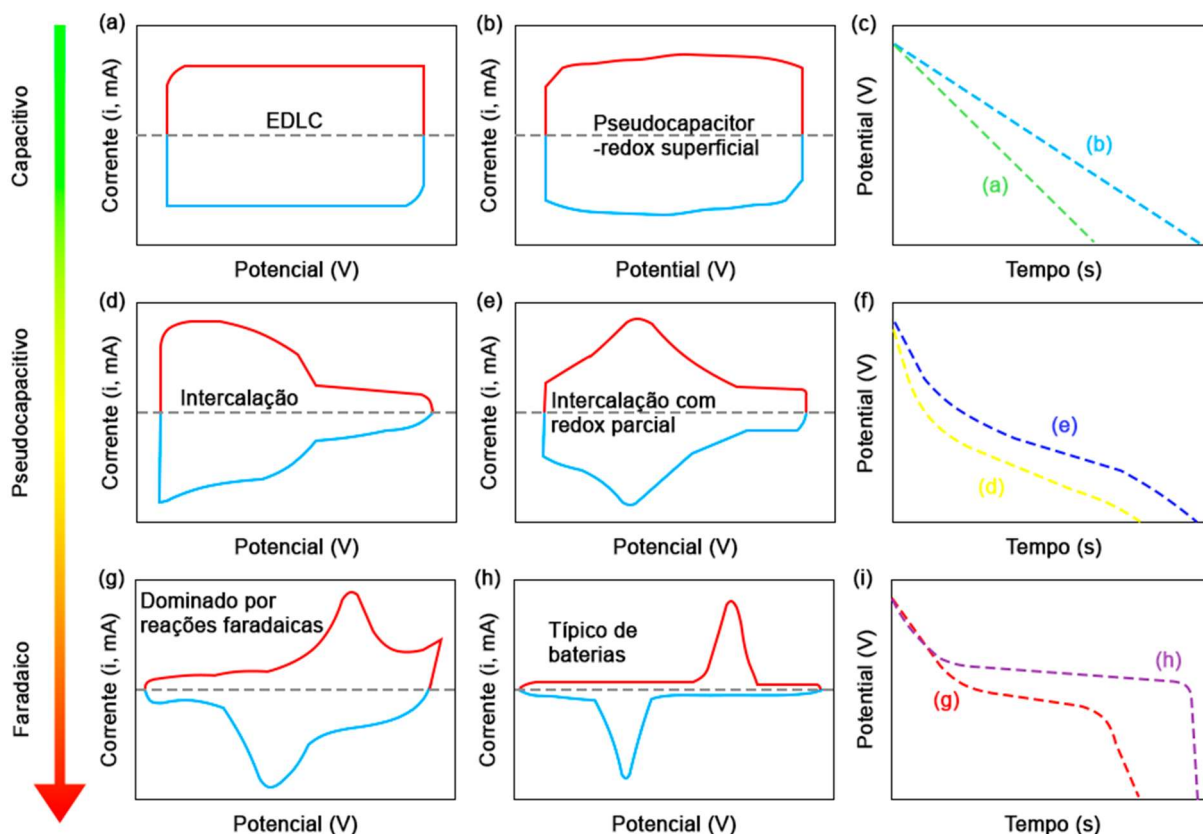


Figura 10. Exemplos de como a caracterização eletroquímica pode ser utilizada para identificar os mecanismos de armazenamento de energia. Esquema de voltamogramas (a, b, d, e, g, h) e seus correspondentes perfis de GCD (c, f, i) representando vários tipos de armazenamento de carga. Adaptado de [48].

Com base na natureza dos materiais ativos empregados, os supercapacitores podem ser classificados em duas categorias principais: simétricos e assimétricos [65]. Em supercapacitores simétricos, ambos os eletrodos são constituídos pelo mesmo material ativo e, em geral, apresentam massas equivalentes. Esses dispositivos são tipicamente baseados em materiais que armazenam carga predominantemente por mecanismos de dupla camada elétrica. Em contraste, supercapacitores assimétricos utilizam materiais distintos em cada eletrodo, usualmente combinando um eletrodo capacitivo (EDLC) com um eletrodo pseudocapacitivo, de modo a ampliar a janela de potencial do dispositivo e, conseqüentemente, sua densidade de energia. Além disso, sistemas que utilizam o mesmo material em ambos os eletrodos, porém com massas desbalanceadas, também podem ser classificados como assimétricos, uma vez que essa estratégia permite otimizar o balanceamento de carga entre os eletrodos.

Cabe ressaltar que materiais que operam exclusivamente por processos faradaicos típicos de baterias raramente são empregados em configurações simétricas, uma vez que suas

reações eletroquímicas costumam ocorrer em faixas de potencial específicas (anódicas ou catódicas), limitando sua operação eficiente em ambos os eletrodos simultaneamente.

Embora a configuração de dois eletrodos seja a mais representativa do desempenho real do dispositivo, ela não permite a análise individual das contribuições de cada componente da célula [19]. Nesse sentido, a configuração de três eletrodos torna-se essencial para a investigação fundamental dos materiais, permitindo a avaliação isolada do eletrodo de interesse. Nessa configuração, utiliza-se um eletrodo de trabalho (material em estudo), um contraeletrodo (geralmente inerte) e um eletrodo de referência, possibilitando o controle preciso do potencial e a obtenção de informações detalhadas sobre os processos eletroquímicos envolvidos. A montagem típica de uma célula de três eletrodos é apresentada na Figura 11.

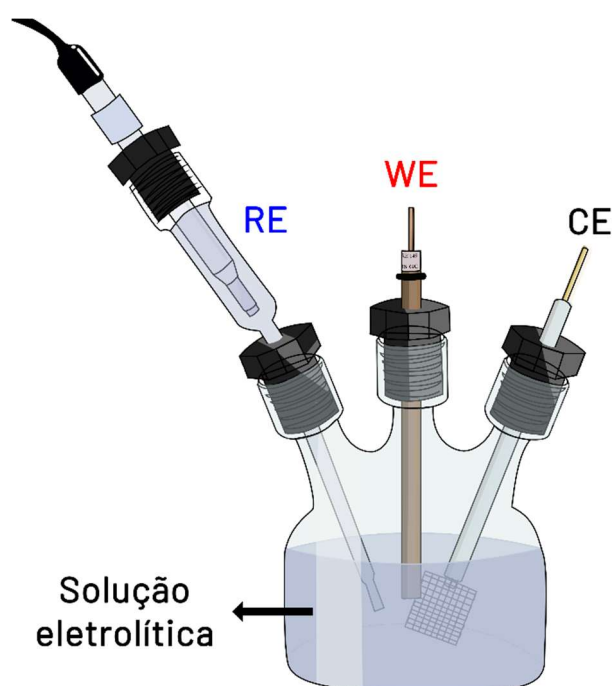


Figura 11. Representação esquemática de uma célula eletroquímica utilizada para caracterizações em sistema de 3E. WE: *working electrode*; CE: *counter electrode*; and RE: *reference electrode*. Adaptado de [66].

Uma célula eletroquímica de três eletrodos é composta por um eletrodo de trabalho (*working electrode*, WE), um contraeletrodo (*counter electrode*, CE) e um eletrodo de referência (*reference electrode*, RE), todos imersos em uma solução eletrolítica [66]. O WE é o elemento central da análise, sendo responsável pela ocorrência dos processos eletroquímicos de interesse. O potencial aplicado ao WE é controlado por um potenciostato (discutido na próxima

seção) em relação ao potencial do RE, permitindo a investigação precisa dos fenômenos eletroquímicos.

Para garantir que as respostas obtidas estejam associadas exclusivamente ao material ativo em estudo, o substrato do WE deve ser eletroquimicamente inerte dentro da janela de potencial investigada. Materiais como carbono vítreo e platina são amplamente utilizados para essa finalidade, devido à sua elevada estabilidade química e ampla janela de potencial.

Considerando que os processos eletroquímicos ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, a condição da superfície do WE é um fator crítico para a reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados. Dessa forma, procedimentos rigorosos de limpeza e preparação superficial são indispensáveis. Para eletrodos de carbono vítreo, como os empregados neste trabalho, o pré-tratamento consiste tipicamente em polimento mecânico utilizando um *pad* apropriado e uma suspensão abrasiva de alumina em água deionizada [66]. Após o polimento, o eletrodo deve ser submetido à limpeza ultrassônica em água ultrapura, com o objetivo de remover resíduos de alumina e outras impurezas.

Adicionalmente, é comum a realização de ciclos de voltametria cíclica em eletrólitos simples (por exemplo, soluções de NaCl) dentro de uma ampla janela de potencial, visando eliminar espécies adsorvidas remanescentes e estabilizar a resposta eletroquímica do sistema. Esse procedimento deve ser repetido até que as curvas de CV sucessivas se sobreponham, sem a presença de picos faradaicos residuais, indicando uma superfície eletroquimicamente limpa e estável. Esse processo de limpeza eletroquímica, também denominado pré-tratamento do eletrodo, está ilustrado na Figura 12 e foi realizado previamente a todas as medidas em configuração de três eletrodos apresentadas neste trabalho.

O eletrodo de referência (RE) é caracterizado por apresentar um potencial de equilíbrio estável e bem definido, sendo utilizado como ponto de referência para a medição do potencial dos demais eletrodos em uma célula eletroquímica. Assim, os potenciais aplicados são sempre reportados em relação a um eletrodo de referência específico. Diversos sistemas de referência são amplamente utilizados, dependendo da natureza do eletrólito. Em meios aquosos, destacam-se o eletrodo de calomelano saturado (SCE), o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) e o eletrodo de Ag/AgCl. Em sistemas não aquosos, o par Ag^+/Ag é frequentemente empregado como referência.

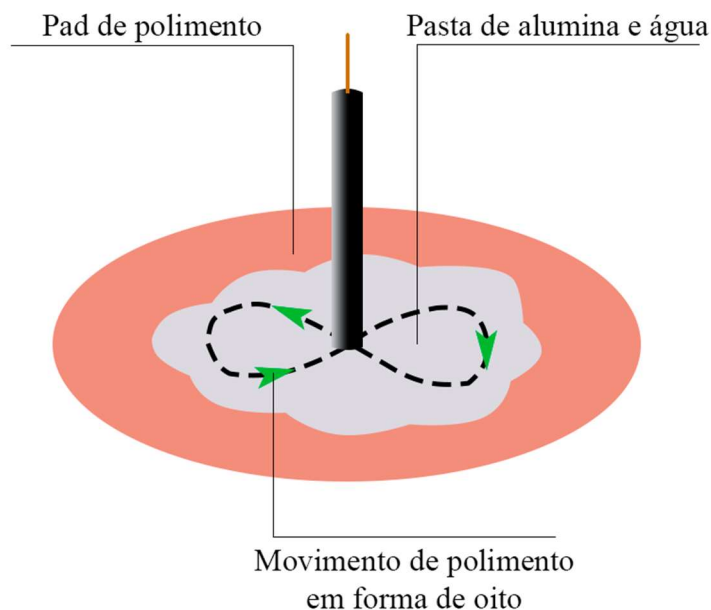


Figura 12. Representação esquemática do processo de limpeza de WE de carbono vítreo, através do polimento mecânico utilizando um *pad* de polimento e uma pasta de alumina e água. Adaptado de [66].

Quando um potencial é aplicado ao eletrodo de trabalho (WE), uma corrente elétrica é estabelecida na célula eletroquímica. Nesse contexto, o contraeletrodo (CE) tem a função de fechar o circuito, permitindo o fluxo de elétrons entre o WE e o CE. Para garantir que os processos eletroquímicos ocorrendo no CE não limitem a cinética das reações no WE, é essencial que o CE possua uma área superficial significativamente maior. Materiais como platina (na forma de fio ou grade) e eletrodos à base de carbono são amplamente utilizados como CE, devido à sua elevada condutividade e relativa inércia eletroquímica. Durante a operação, as reações que ocorrem no CE são complementares às do WE, por exemplo, uma reação de redução no WE será acompanhada por uma reação de oxidação no CE. Portanto, o CE deve ser escolhido de modo a minimizar interferências nos processos de interesse.

Para ilustrar as diferenças entre as respostas eletroquímicas obtidas em configurações de dois e três eletrodos, a Figura 13 apresenta perfis típicos de curvas CV e GCD para diferentes dispositivos de armazenamento de energia [19], incluindo supercapacitores, baterias recarregáveis e sistemas híbridos. Durante o processo de carregamento (traço verde), o potencial do eletrodo positivo desloca-se para valores mais positivos, enquanto o eletrodo negativo assume potenciais mais negativos. No processo de descarga (traço vermelho), essa polarização é revertida.

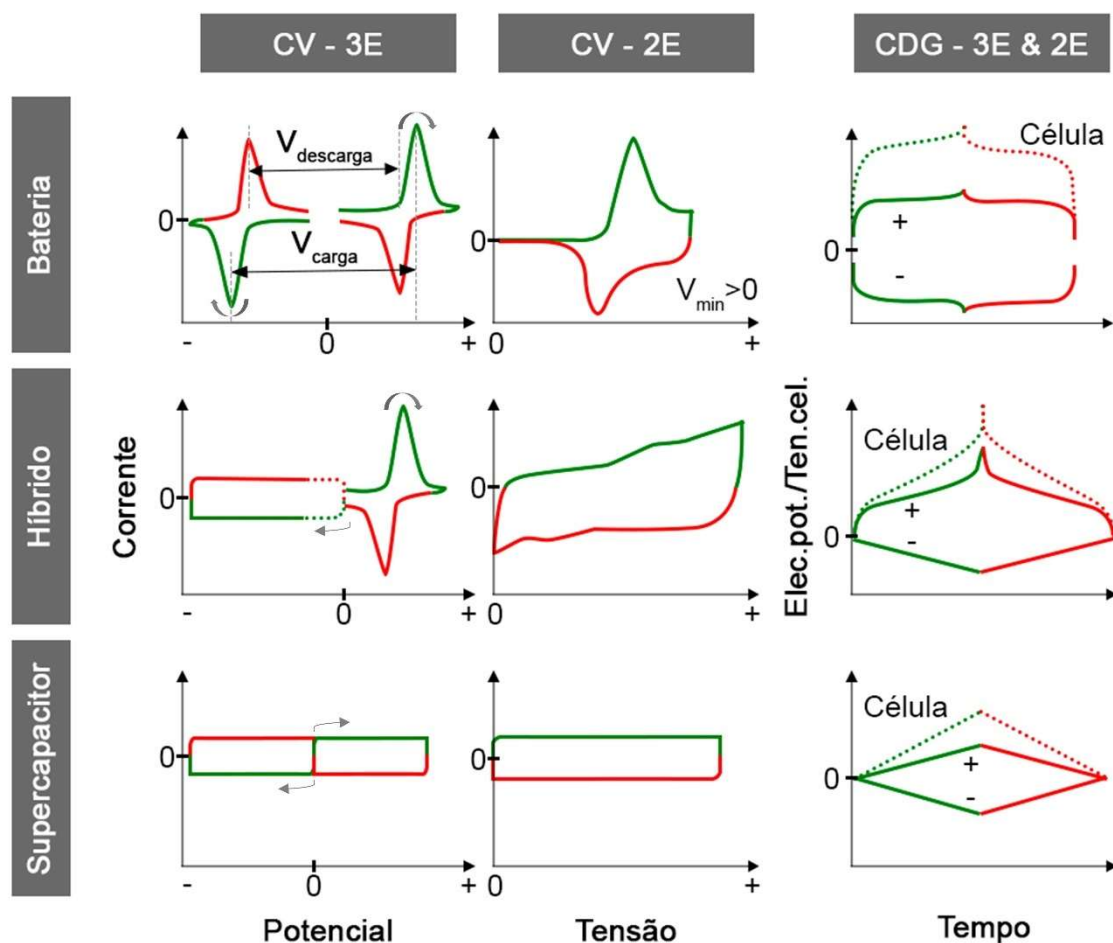


Figura 13. Representação esquemática das curvas CVs dos eletrodos positivos e negativos em uma configuração de 3E (esquerda), CV do dispositivo (meio) e perfis GCD em configurações de 2E e 3E (direita) de baterias recarregáveis (superior), sistemas híbridos (meio) e SCs (baixo). Adaptado de [19].

A diferença de potencial entre os eletrodos, isto é, a janela de operação da célula, desempenha papel fundamental na determinação da energia armazenada, uma vez que a densidade de energia é proporcional ao quadrado da tensão. Nesse contexto, ampliar a separação entre os potenciais dos eletrodos positivo e negativo é uma estratégia central para maximizar o desempenho energético dos dispositivos.

Adicionalmente, observa-se que baterias recarregáveis podem apresentar uma diferença de potencial residual mesmo em estado descarregado, em função de suas reações faradaicas e equilíbrios internos. Em dispositivos híbridos, a tensão mínima pode atingir ou não valores próximos de zero, dependendo da combinação de materiais empregados. Em contraste, para supercapacitores ideais, a descarga completa resulta em tensão nula, com os potenciais dos eletrodos positivo e negativo convergindo para o mesmo valor.

2.3.1. POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO

O potenciostato/galvanostato é o principal instrumento utilizado para a realização de caracterizações eletroquímicas em sistemas de dois e três eletrodos. Técnicas amplamente empregadas no estudo de dispositivos de armazenamento de energia, como voltametria cíclica, carga–descarga galvanostática, espectroscopia de impedância eletroquímica e amperometria, são executadas por meio desse equipamento. Dessa forma, o potenciostato/galvanostato é indispensável tanto para a investigação fundamental de materiais de eletrodo quanto para a avaliação do desempenho de supercapacitores completos.

De maneira geral, o potenciostato é um instrumento eletrônico capaz de controlar a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência em uma célula eletroquímica [64]. Esse controle é realizado através da injeção de corrente na célula por meio do contraeletrodo (CE). Durante a operação, o equipamento monitora continuamente a corrente que flui entre o WE e o CE, enquanto mantém o potencial do WE controlado em relação ao RE. Assim, em um potenciostato, a variável controlada é o potencial da célula, enquanto a variável medida é a corrente resultante das reações eletroquímicas.

Além do modo potenciostático, no qual o potencial é controlado e a corrente é monitorada, o equipamento também pode operar em modo galvanostático. Nesse modo de operação, a corrente aplicada à célula eletroquímica é mantida constante, enquanto a variação do potencial é registrada em função do tempo. Esse modo é amplamente utilizado em medidas de carga–descarga galvanostática, permitindo a determinação de parâmetros importantes para dispositivos de armazenamento de energia, como capacitância específica, eficiência coulômbica, densidade de energia, densidade de potência e estabilidade cíclica.

Conforme ilustrado esquematicamente na Figura 14, o potenciostato/galvanostato é constituído por diferentes módulos eletrônicos responsáveis pela geração, controle e aquisição dos sinais elétricos. Entre eles, destacam-se: (i) um gerador de sinal, responsável por produzir a perturbação elétrica definida pelo usuário; (ii) um circuito de condicionamento de sinal baseado em amplificadores operacionais, utilizado para controlar o potencial da célula; (iii) um eletrômetro de alta impedância, empregado na medição precisa do potencial do RE; e (iv) um conversor corrente–tensão, responsável por determinar a corrente da célula a partir da queda de potencial em um resistor de medição (R_m). Os sinais adquiridos são então transferidos para um computador, onde são processados e analisados pelo software de controle do equipamento.

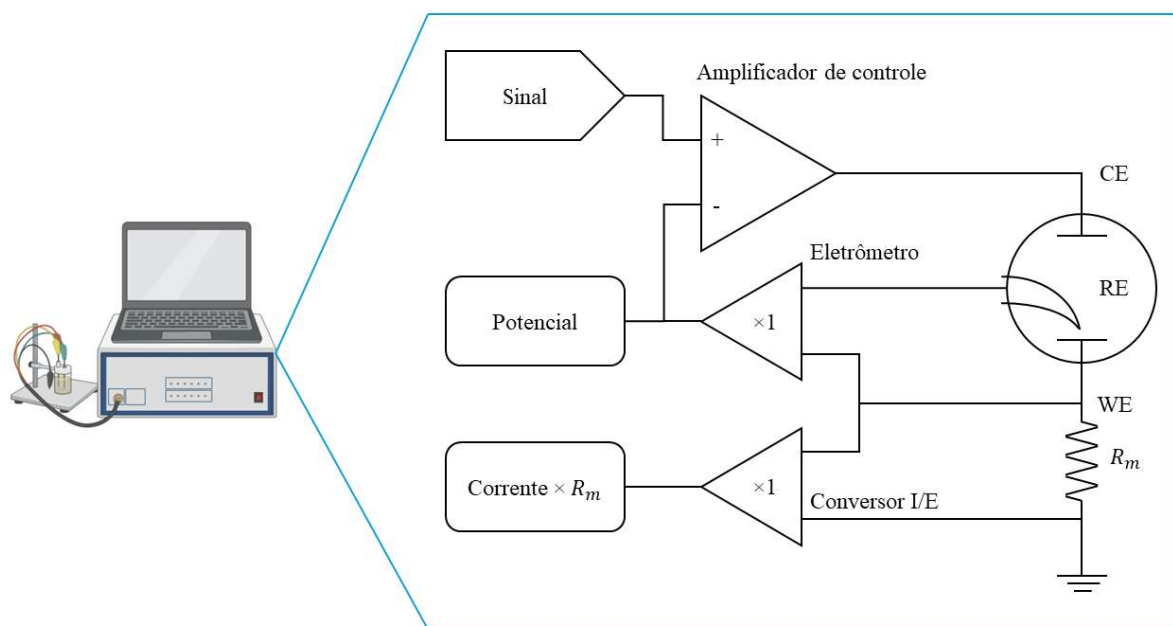


Figura 14. Representação esquemática da montagem de um potenciostato/galvanostato genérico. Adaptado de [64].

Na configuração de dois eletrodos, utilizada para avaliação do desempenho do dispositivo completo, os terminais correspondentes ao RE e ao CE são conectados em curto-circuito e ligados ao mesmo eletrodo da célula, enquanto o WE é conectado ao eletrodo oposto. Dessa forma, o potenciostato/galvanostato controla diretamente a diferença de potencial total do dispositivo, permitindo a caracterização eletroquímica do supercapacitor como uma célula completa.

2.3.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é uma das técnicas eletroquímicas mais amplamente utilizadas para a caracterização de materiais e dispositivos de armazenamento de energia. A técnica consiste na aplicação de um potencial variável no tempo, tipicamente na forma de uma onda triangular, enquanto a corrente resultante é continuamente monitorada. Em sistemas de três eletrodos, a corrente medida está associada aos processos eletroquímicos que ocorrem no eletrodo de trabalho, enquanto em configurações de dois eletrodos a resposta corresponde ao comportamento global do dispositivo.

Durante a medida, define-se a taxa de variação do potencial em função do tempo, denominada velocidade de varredura, geralmente expressa em mV s^{-1} . Conforme discutido

anteriormente, a CV pode ser utilizada para investigar os mecanismos de armazenamento de carga, a reversibilidade dos processos eletroquímicos e a estabilidade dos materiais de eletrodo. Além disso, a partir da área do voltamograma e das condições experimentais empregadas, é possível determinar a capacitância do sistema através da equação [26,64,67]:

$$C = \frac{\int_{V_2}^{V_1} i \cdot dV}{\nu \cdot \Delta V} \quad 10$$

onde i é a corrente medida durante a varredura, V_1 e V_2 representam os limites inferior e superior da janela de potencial, respectivamente, ν é a velocidade de varredura e ΔV corresponde à janela de potencial eletroquímico do eletrodo ou dispositivo.

Com base na Eq. 10, observa-se que a capacitância determinada por CV depende da velocidade de varredura empregada. Em elevadas velocidades de varredura ($\nu \rightarrow \infty$), os processos faradaicos tendem a ser progressivamente limitados por questões cinéticas e difusionais, de modo que a resposta eletroquímica passa a ser predominantemente associada aos processos capacitivos rápidos de dupla camada elétrica. Em contrapartida, em baixas velocidades de varredura ($\nu \rightarrow 0$), o sistema dispõe de tempo suficiente para o estabelecimento tanto dos processos eletrostáticos quanto das reações faradaicas, permitindo a observação mais completa dos mecanismos de armazenamento de carga.

Supercapacitores reais geralmente apresentam voltamogramas quase retangulares, como ilustrado na Figura 15a. Idealmente, a corrente capacitiva I_c pode ser descrita por [19,26,64]:

$$I_c = C_{dl} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta V}{ESR \cdot C_{dl} \cdot \nu}\right) \right] \quad 11$$

onde ESR é a resistência série equivalente (*equivalent series resistance*), que engloba contribuições provenientes do eletrólito, contatos elétricos, coletores de corrente e resistência intrínseca dos eletrodos, enquanto C_{dl} representa a capacitância de dupla camada elétrica.

Por outro lado, quando processos faradaicos associados a reações redox irreversíveis ou mecanismos do tipo bateria estão presentes, a resposta eletroquímica pode ser descrita pela equação de Butler–Volmer. Para uma varredura anódica, a corrente total I pode ser expressa como [19,26,64]:

$$I = I_C + I_F = C_{dl} \cdot \nu \left[1 - \exp \left(\frac{-\Delta V}{ESR \cdot C_{dl} \cdot \nu} \right) \right] + I_{0(a)} \exp \left[\frac{\alpha_a \cdot F (V - V_{0(OER)})}{RT} \right] \quad 12$$

onde I_F representa a contribuição faradaica, $I_0(a)$ é a densidade de corrente de troca anódica medida no potencial relacionado à reação de evolução de oxigênio $V_{0(OER)}$, α_a é o coeficiente de transferência de carga anódica, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta

De maneira análoga, para varreduras catódicas, a corrente total pode ser descrita por [19,26,64]:

$$-I = I_C + I_F = C_{dl} \cdot \nu \left[1 - \exp \left(\frac{-\Delta V}{ESR \cdot C_{dl} \cdot \nu} \right) \right] + I_{0(c)} \exp \left[\frac{\alpha_c \cdot F (V - V_{0(HER)})}{RT} \right] \quad 13$$

onde $I_{0(c)}$ corresponde à densidade de corrente de troca catódica medida no potencial associado à reação de evolução de hidrogênio $V_{0(HER)}$, e α_c representa o coeficiente de transferência de carga catódica.

Conforme indicado pela Eq. 11, o valor de ESR influencia diretamente a distorção do perfil quase retangular característico de dispositivos capacitivos ideais. De maneira semelhante, as Eqs. 12 e 13 mostram que o aumento exponencial das correntes anódicas e/ou catódicas está associado à ocorrência de processos faradaicos irreversíveis, sendo essa característica amplamente utilizada para determinar experimentalmente a janela de estabilidade eletroquímica de supercapacitores.

Além disso, como os diferentes mecanismos de armazenamento de carga apresentam constantes de tempo distintas, sua contribuição relativa pode ser investigada por meio de medidas de CV realizadas em diferentes velocidades de varredura, conforme ilustrado na Figura 15b. Em baixas velocidades de varredura, os perfis voltamétricos tendem a refletir de maneira mais fiel os mecanismos intrínsecos de armazenamento de energia discutidos anteriormente na Figura 10.

Conforme indicado pela Eq. 11, o valor de ESR influencia o perfil *quasi*-retangular dos voltamogramas. De maneira análoga, através das equações 12 e 13, pode-se notar que o aumento exponencial das correntes anódicas e/ou catódicas indicam a presença de processos faradaicos irreversíveis, o que se torna uma maneira eficiente para determinar a janela de

potencial eletroquímico dos SCs. Além disso, como estes processos ocorrem em diferentes constantes de tempo, é possível observar sua influência nos voltamogramas fazendo medidas de CV em diferentes taxas de varredura, como mostrado na Figura 15b. Em baixas taxas de varredura, os perfis CV para diferentes armazenadores de energia estarão de acordo com a Figura 10.

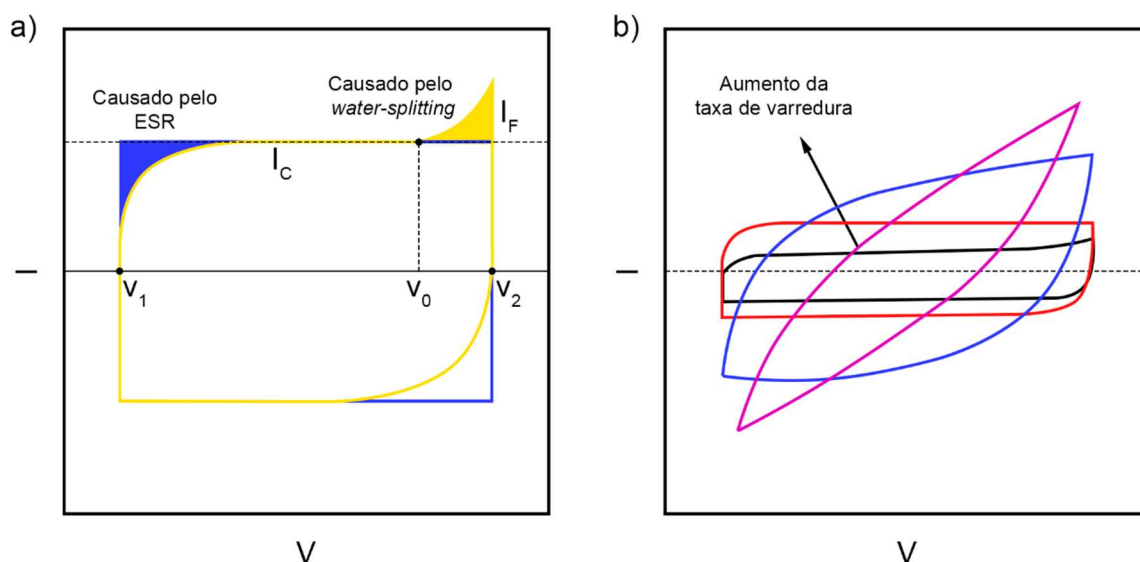


Figura 15. (a) Aspectos teóricos de um voltamograma considerando contribuições eletrostáticas e faradaicas. **(b)** Diferenças nas curvas CV decorrentes do aumento da velocidade de varredura. Adaptado de [26].

Assim como será discutido posteriormente para a espectroscopia de impedância eletroquímica, os perfis de voltametria cíclica também podem ser interpretados por meio de circuitos elétricos equivalentes [19,26,64]. Esses circuitos permitem correlacionar a resposta eletroquímica observada experimentalmente com fenômenos físicos específicos associados ao transporte de cargas, armazenamento capacitivo e processos faradaicos.

A Figura 16 apresenta alguns circuitos equivalentes frequentemente associados a diferentes perfis de voltamogramas cíclicos. A Figura 16a representa o comportamento de um capacitor ideal, caracterizado por um perfil CV perfeitamente retangular. Já a Figura 16b ilustra um comportamento pseudocapacitivo com distorção e inclinação do voltamograma, associado à presença de uma resistência de transferência de carga (R_{ct}), que introduz limitações cinéticas ao sistema.

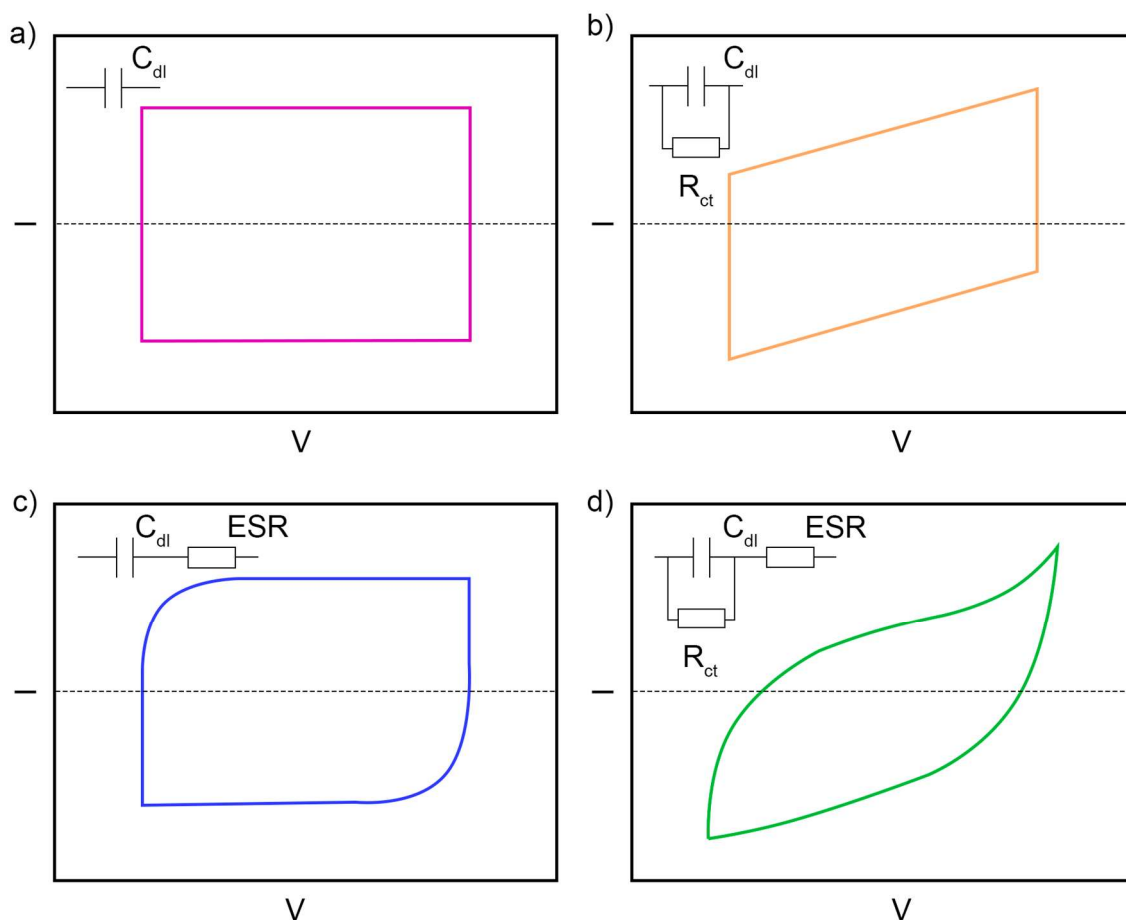


Figura 16. Relação entre voltamogramas e circuitos elétricos. **(a)** Comportamento capacitivo ideal, **(b)** inclinação do comportamento capacitivo, devido a associação com uma resistência de transferência de cargas R_{ct} , **(c)** comportamento típico de um SC, associando C_{dl} e ESR , e **(d)** comportamento de um sistema com reações faradaicas irreversíveis, combinando C_{dl} , ESR e R_{ct} . Adaptado de [26].

Por sua vez, a Figura 16c representa o comportamento típico de supercapacitores reais, cujo circuito equivalente é composto por uma capacitância de dupla camada elétrica (C_{dl}) em série com a resistência série equivalente. Nessa condição, o perfil voltamétrico deixa de ser perfeitamente retangular devido às perdas resistivas associadas ao eletrólito, coletores de corrente, contatos elétricos e resistência intrínseca dos eletrodos.

Finalmente, a Figura 16d apresenta um sistema no qual ocorrem reações redox irreversíveis, sendo o comportamento eletroquímico descrito pela combinação entre C_{dl} , R_{ct} e ESR . Nesse caso, observa-se o surgimento de correntes faradaicas pronunciadas e distorções significativas no perfil CV, especialmente próximas aos limites da janela de potencial eletroquímico.

2.3.3. CARGA/DESCARGA GALVANOSTÁTICA

A técnica de carga/descarga galvanostática é uma das metodologias mais empregadas para a caracterização eletroquímica de supercapacitores [19]. Nesse método, uma corrente constante é aplicada ao eletrodo ou dispositivo, promovendo processos sucessivos de carga e descarga entre dois limites de potencial previamente definidos. Como resultado, obtêm-se curvas de potencial em função do tempo, a partir das quais podem ser extraídos importantes parâmetros eletroquímicos, como capacitância, densidade de energia, densidade de potência, eficiência coulômbica, estabilidade cíclica, autodescarga e janela de potencial operacional [68].

Em sistemas capacitivos ideais, a capacitância permanece constante durante o processo de carregamento e descarregamento, resultando em perfis GCD lineares e aproximadamente simétricos. Nessas condições, o comportamento do potencial em função do tempo pode ser descrito por [19,26,64]:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{i}{C} \quad 14$$

onde i corresponde ao módulo da corrente constante aplicada ao eletrodo ou dispositivo durante o experimento.

Por outro lado, em sistemas pseudocapacitivos ou híbridos, as curvas GCD frequentemente apresentam desvios da linearidade, conforme ilustrado anteriormente na Figura 10. Esses desvios estão associados à contribuição de processos faradaicos reversíveis, que modificam a resposta temporal do potencial durante o carregamento e descarregamento. Dessa forma, além da determinação de parâmetros eletroquímicos, as curvas GCD também fornecem informações importantes sobre os mecanismos de armazenamento de carga presentes nos eletrodos [65].

Assim como ocorre nas medidas de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, a contribuição relativa entre processos capacitivos e faradaicos nas medidas GCD depende diretamente da densidade de corrente aplicada. Em altas correntes, os processos redox tornam-se parcialmente limitados pela cinética de transferência de carga e transporte iônico, reduzindo sua contribuição para o armazenamento total de carga. Nessas condições, predominam os processos eletrostáticos associados à formação da dupla camada elétrica,

fazendo com que mesmo materiais pseudocapacitivos ou híbridos apresentem perfis GCD aproximadamente lineares.

Para dispositivos que exibem comportamento predominantemente capacitivo e curvas GCD lineares, a capacitância pode ser calculada com boa aproximação utilizando a seguinte expressão [19,26,64,67]:

$$C = \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta V} \quad 15$$

onde Δt corresponde ao tempo de descarga e ΔV representa a variação de potencial durante o processo. É importante destacar que o valor de ΔV deve considerar a exclusão da queda ôhmica inicial observada no início da descarga, conforme ilustrado na Figura 17a.

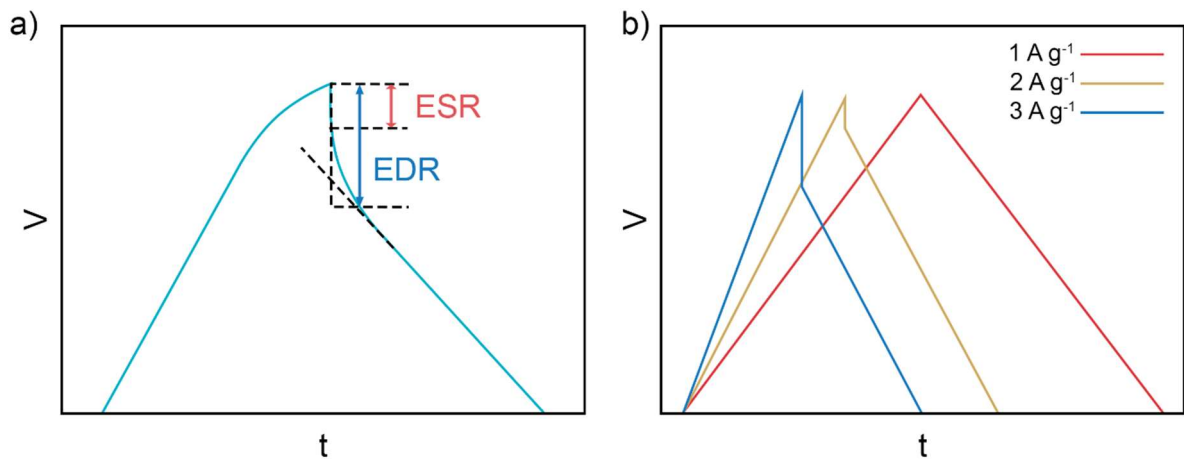


Figura 17. Representação esquemática de curvas GCD típicas de SCs. **(a)** Representação da queda de potencial, ocasionado pela presença de *ESR* [26].

Já para sistemas que apresentam contribuições faradaicas significativas e curvas GCD não lineares, a capacitância deve ser determinada a partir da integração da área sob a curva de descarga, utilizando [19,26,64,67]:

$$C = \frac{q}{V} = \frac{2i \cdot \int_{t_i}^{t_f} V \cdot dt}{\Delta V^2} \quad 16$$

A queda abrupta de potencial observada no início da etapa de descarga está associada principalmente à resistência série equivalente e à resistência distribuída equivalente (*equivalent distributed resistance*, EDR), relacionada às limitações de transporte iônico no interior dos

poros do eletrodo. Essas resistências podem ser estimadas a partir das seguintes relações [19,24,65,68]:

$$ESR = \frac{\Delta V_{ESR}}{i} \quad 17$$

$$EDR = \frac{\Delta V_{EDR}}{i} \quad 18$$

onde ΔV_{ESR} e ΔV_{EDR} correspondem às quedas de potencial associadas à ESR e EDR, respectivamente.

Conforme ilustrado na Figura 17b, o aumento da corrente aplicada intensifica a queda ôhmica observada no início da descarga. Do ponto de vista energético, essa queda de potencial representa perdas resistivas durante o processo de carga/descarga, reduzindo a eficiência energética do dispositivo.

2.3.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma das técnicas mais poderosas e versáteis para a caracterização de sistemas de armazenamento de energia eletroquímica. Em medidas de EIS, a impedância do sistema é avaliada em função da frequência a um potencial fixo, permitindo investigar simultaneamente processos de transferência de carga, transporte iônico, armazenamento capacitivo e fenômenos difusionais [19,26,65]. Dessa forma, a técnica fornece informações fundamentais para a caracterização de materiais e dispositivos, incluindo valores de capacitância, resistência série equivalente, resistência de transferência de carga, constante de tempo, processos cinéticos e mecanismos de armazenamento de carga.

Em supercapacitores, as medidas de EIS são normalmente realizadas no potencial de circuito aberto, utilizando uma pequena perturbação senoidal de potencial (tipicamente ~10 mV) aplicada sobre um potencial de estado estacionário, em uma ampla faixa de frequência, geralmente entre 10 mHz e 1 MHz [19,26,65]. Nessas condições, o potencial aplicado pode ser descrito por:

$$E_{(t)} = |E_0| \sin(\omega t) \quad 19$$

onde ω é a frequência angular, E_{dc} representa o potencial de estado estacionário e $|E_0|$ corresponde à amplitude da perturbação senoidal aplicada ao sistema.

Como resposta à perturbação elétrica, uma corrente alternada é gerada no sistema eletroquímico, podendo ser expressa por [19,26,65]:

$$i_{(t)} = |i_0| \sin(\omega t + \phi) \quad 20$$

onde $|I_0|$ é a amplitude da corrente e ϕ corresponde ao ângulo de fase entre o potencial aplicado e a corrente medida. O valor de ϕ depende diretamente da natureza dos elementos eletroquímicos presentes no sistema. Em um comportamento puramente resistivo, corrente e potencial encontram-se em fase, resultando em $\phi = 0^\circ$. Já em sistemas capacitivos ideais, a corrente antecede o potencial em 90° , enquanto em elementos indutivos ocorre um atraso de 90° da corrente em relação ao potencial.

A impedância eletroquímica $Z(\omega)$ é definida como a razão entre o potencial aplicado e a corrente medida e, portanto, possui unidade de ohm (Ω) [19,26,65]:

$$Z_{(\omega)} = \frac{E_{(t)}}{i_{(t)}} = \frac{|E_{(0)}| \sin(\omega t)}{|i_{(0)}| \sin(\omega t + \phi)} \quad 21$$

Alternativamente, a impedância pode ser expressa em sua forma complexa:

$$Z = Z_{re} + j \cdot Z_{img} \quad 22$$

onde Z_{re} representa a parte real da impedância, associada aos processos resistivos do sistema, e Z_{img} corresponde à parte imaginária, relacionada aos fenômenos capacitivos e indutivos.

Nessas condições, o módulo da impedância pode ser obtido por:

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{img}^2} \quad 23$$

Os resultados de EIS são geralmente apresentados por meio do gráfico de Nyquist, no qual $-Z_{img}$ é plotado em função de Z_{re} , e pelo diagrama de Bode, que relaciona o módulo da impedância e o ângulo de fase com a frequência aplicada. Esses diagramas permitem analisar diferentes fenômenos eletroquímicos em distintas escalas temporais, uma vez que processos

rápidos predominam em altas frequências, enquanto processos difusionais e fenômenos lentos tornam-se mais evidentes em baixas frequências.

Além disso, os dados de EIS podem ser interpretados utilizando circuitos elétricos equivalentes, possibilitando correlacionar a resposta eletroquímica experimental com processos físicos específicos presentes no sistema. Entretanto, essa associação requer cautela, uma vez que diferentes circuitos podem gerar respostas semelhantes, tornando necessária uma compreensão aprofundada do sistema investigado para que os parâmetros obtidos apresentem significado físico coerente.

Nesse contexto, sistemas eletroquímicos são frequentemente representados por versões adaptadas do circuito de Randles [69], conforme ilustrado na Figura 18a. Esse circuito é tipicamente composto pela resistência série equivalente (ESR), pela resistência de transferência de carga (R_{ct}), pela capacitância de dupla camada elétrica (C_{dl}) e por um elemento de Warburg (W), associado aos fenômenos de difusão e transporte de massa no sistema eletroquímico. O gráfico de Nyquist correspondente a esse circuito equivalente é apresentado na Figura 18b.

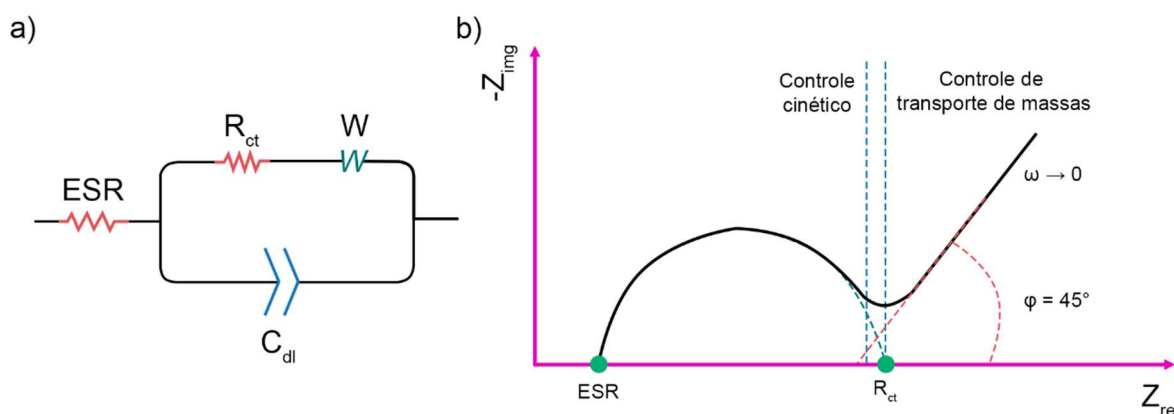


Figura 18. (a) Circuito equivalente adaptado de Randles e sua representação através do (b) gráfico de Nyquist. Adaptado de [19].

Em supercapacitores ideais baseados predominantemente em EDLC, espera-se observar um comportamento quase vertical na região de baixas frequências do gráfico de Nyquist, indicando armazenamento capacitivo eficiente e rápida resposta eletroquímica. Por outro lado, a presença de semicírculos na região de médias e altas frequências está associada a limitações cinéticas relacionadas à transferência de carga interfacial. Já inclinações de aproximadamente 45° em baixas frequências indicam contribuições difusionais relevantes, frequentemente associadas à limitação do transporte iônico no interior dos poros do eletrodo.

CAPÍTULO III

2D MXENES: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES EM SUPERCAPACITORES

Neste capítulo, é apresentada a classe de materiais bidimensionais conhecida como MXenes, sintetizada pela primeira vez em 2011 pelo grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Yury Gogotsi, da Drexel University. Como principal representante dessa família, é realizada uma revisão das propriedades do carbeto de titânio $Ti_3C_2T_x$, com ênfase em seus mecanismos de armazenamento de energia, que o posicionam entre os materiais mais promissores para aplicação em supercapacitores.

Além disso, são discutidos os principais desafios associados à aplicação prática dos MXenes em dispositivos de armazenamento de energia, com destaque para o reempilhamento (*restacking*) das folhas adjacentes, fenômeno que reduz a acessibilidade iônica e limita o desempenho eletroquímico do material. Por fim, são revisadas estratégias empregadas para mitigar esse problema, especialmente a utilização de materiais espaçadores, com foco em polímeros condutores (CPs, *conducting polymers*), visando aumentar o espaçamento intercamadas, favorecer o transporte iônico e melhorar o desempenho eletroquímico dos dispositivos.

1.1. O QUE SÃO OS MXENES?

Desde a obtenção do grafeno, o desenvolvimento de novos materiais bidimensionais (2D) tem despertado grande interesse da comunidade científica devido às suas propriedades eletrônicas, mecânicas, ópticas e químicas singulares. Nesse contexto, em 2011, o grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Yury Gogotsi sintetizou pela primeira vez uma nova família de materiais bidimensionais denominada MXenes [58]. Desde então, os MXenes vêm atraindo enorme atenção devido à combinação única de elevada condutividade elétrica, hidrofiliabilidade, propriedades mecânicas e química superficial ajustável, características que tornam esses materiais promissores para aplicações em armazenamento de energia, sensores, blindagem eletromagnética, catálise, bioeletrônica e tratamento de água [70].

Os MXenes correspondem a uma classe de carbonetos, nitretos ou carbonitretos de metais de transição obtidos a partir da esfoliação química seletiva de materiais tridimensionais conhecidos como fases MAX [58,70,71]. Sua fórmula geral é representada por $M_{n+1}X_nT_x$ ($n = 1, 2$ ou 3), onde M corresponde a um metal de transição precoce (como Sc, Ti, Zr ou Nb), X representa carbono e/ou nitrogênio, e T_x corresponde aos grupos terminais superficiais, tipicamente $—OH$, $—O$ e $—F$, introduzidos durante o processo de síntese [72–74]. O primeiro MXene sintetizado foi o $Ti_3C_2T_x$ [58] e, desde então, dezenas de composições já foram

experimentalmente obtidas, enquanto muitas outras vêm sendo previstas teórica e computacionalmente [70].

As fases MAX precursoras dos MXenes possuem fórmula geral $M_{n+1}AX_n$, onde M é um metal de transição do bloco d , A representa um elemento dos grupos 13 ou 14 da tabela periódica (como Al, Si, Ge ou Sn), e X corresponde a carbono e/ou nitrogênio [58,70,71]. Esses materiais apresentam estrutura cristalina hexagonal (grupo espacial $P6_3/mmc$), formada por camadas alternadas de M e A , enquanto os átomos X ocupam sítios octaédricos entre as camadas metálicas. Atualmente, mais de 70 fases MAX já foram reportadas, incluindo compostos como Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC e Nb_2SnC , e novas composições continuam sendo descobertas.

As fases MAX combinam características típicas de metais e cerâmicas, apresentando baixa densidade, elevada dureza, alta resistência à corrosão, além de excelente condutividade elétrica e térmica [75,76]. Essas propriedades decorrem diretamente da natureza de suas ligações químicas. Enquanto as ligações $M-X$ apresentam caráter misto covalente, iônico e metálico, as ligações $M-A$ possuem caráter predominantemente metálico e relativamente mais fraco. Ainda assim, diferentemente do grafite, cujas camadas são mantidas unidas por interações fracas de Van der Waals, as fases MAX apresentam ligações interlamelares suficientemente fortes para impedir sua esfoliação mecânica direta. Dessa forma, a obtenção dos MXenes requer processos de ataque químico seletivo para remoção da camada A , levando à formação das estruturas bidimensionais.

A Figura 19 apresenta uma representação esquemática da tabela periódica destacando os elementos utilizados na composição das fases MAX e dos MXenes. Além disso, são indicados os principais íons empregados em processos de intercalação entre as folhas de MXene, fenômeno que será discutido em maior detalhe nas próximas seções.

1.2. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS MXENES

A estratégia fundamental para obtenção dos MXenes consiste na remoção seletiva das camadas A das fases MAX precursoras, preservando as camadas $M-X$ e originando estruturas bidimensionais compostas por carbonetos e/ou nitretos de metais de transição [73]. Esse processo ocorre por meio da quebra das ligações metálicas $M-A$, relativamente mais fracas quando comparadas às ligações $M-X$. Em função dessa remoção seletiva da camada A , essa nova classe de materiais bidimensionais passou a ser denominada MXenes.

Os MXenes obtidos por essa rota sintética geralmente consistem em partículas multicamadas formadas por folhas empilhadas e fracamente interagentes, as quais podem ser posteriormente delaminadas em folhas individuais ou poucas camadas por tratamento ultrassônico. A Figura 20 ilustra esquematicamente o processo de obtenção do MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ a partir de sua fase MAX precursora Ti_3AlC_2 .

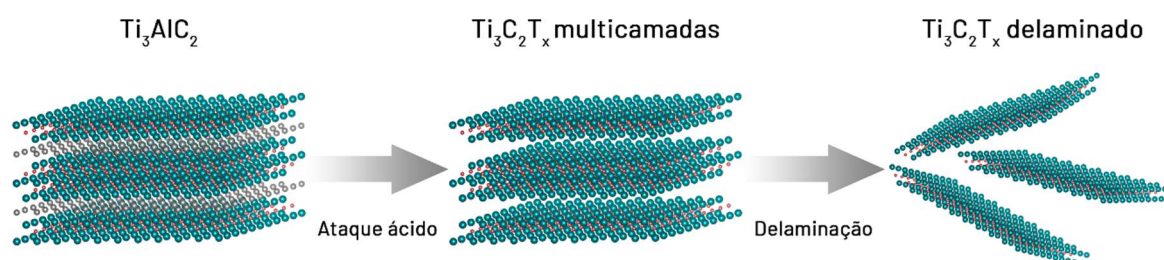
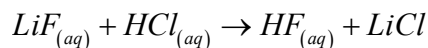


Figura 20. Representação esquemática do processo de obtenção de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ delaminado a partir de sua fase MAX precursora Ti_3AlC_2 . Adaptado de [70].

Para aprimorar a esfoliação dos MXenes e obter materiais com maior espaçamento interlamelar, característica altamente desejável para aplicações em armazenamento de energia, uma vez que aumenta a área superficial acessível e favorece o transporte iônico até os sítios eletroativos, diversos estudos têm investigado estratégias para enfraquecer as interações de Van der Waals entre folhas adjacentes. Nesse contexto, diferentes moléculas intercalantes vêm sendo utilizadas para promover a expansão das camadas de MXene. Por exemplo, trabalhos reportam o uso de ureia [79], dimetilsulfóxido (DMSO) [80] e isopropilamina [81] como agentes intercalantes entre as folhas de MXene. Nestes estudos, DMSO e ureia foram empregados com sucesso na intercalação do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, enquanto a isopropilamina foi utilizada tanto para $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ quanto para MXenes à base de Nb, como Nb_2CT_x e $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$. Outros compostos também foram investigados como potenciais agentes intercalantes, incluindo NH_4HF_2 [82], hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) [83] e sais de arildiazônio [84]. Em alguns casos, a utilização desses intercalantes levou a aumentos de até três vezes no espaçamento interlamelar dos MXenes.

Em 2016, Barsoum e colaboradores [85] propuseram uma abordagem alternativa baseada na geração *in situ* de HF, utilizando uma solução contendo ácido clorídrico (HCl) e um sal fluoretado, como LiF, NaF ou KF. Nessa rota, a melhor esfoliação foi obtida utilizando HCl e LiF, produzindo um material com maior espaçamento interlamelar e elevado grau de delaminação. A reação responsável pela geração *in situ* de HF pode ser representada por:



Essa metodologia apresentou diversas vantagens em relação ao uso direto de HF concentrado, incluindo: (i) utilização de reagentes menos agressivos; (ii) redução significativa do tempo de sonicação; (iii) elevado rendimento de delaminação, com aproximadamente 70% dos flocos contendo apenas uma ou duas camadas; (iv) menor formação de vacâncias estruturais; e (v) obtenção de MXenes altamente flexíveis e processáveis. Em função do elevado grau de delaminação promovido por essa rota, a utilização de agentes intercalantes adicionais frequentemente torna-se desnecessária.

Posteriormente, a rota baseada em HCl/LiF foi reproduzida por Hope *et al.* [72] para investigação das funcionalizações superficiais do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, bem como por Halim *et al.* [86] para síntese de Mo_2CT_x . Esses estudos também demonstraram que a morfologia dos MXenes obtidos por essa rota difere significativamente daquela produzida por ataque direto com HF. Enquanto o uso de HF geralmente resulta em estruturas multicamadas do tipo sanfona, a rota HCl/LiF produz estruturas mais compactas e homogêneas, sem delaminações visíveis em escala microscópica [70]. Além disso, essa abordagem promove aumento do parâmetro de rede c e maior concentração de terminações oxigenadas superficiais, mantendo praticamente inalterada a área superficial do material.

Posteriormente, verificou-se que a utilização da razão molar 1,0 Ti_3AlC_2 : 7,5 LiF : 23,4 HCl resultava em uma rota sintética mais segura e reprodutível, denominada delaminação minimamente intensiva em camadas (MILD, *minimally intensive layer delamination*) [73]. Essa metodologia foi aplicada com sucesso para obtenção de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e Ti_3CNT_x , podendo potencialmente ser expandida para outras fases MAX precursoras. Detalhes adicionais sobre diferentes rotas sintéticas para obtenção de MXenes podem ser encontrados no trabalho de Alhabeb *et al.* [73], enquanto uma descrição detalhada do método MILD empregado neste trabalho será apresentada no Capítulo V.

É importante destacar que a rota baseada em HCl/LiF tem se mostrado particularmente promissora para aplicações eletrônicas, ópticas e de armazenamento de energia, principalmente devido à menor densidade de defeitos estruturais e ao aumento da quantidade de terminações oxigenadas superficiais, características que influenciam diretamente as propriedades eletroquímicas dos MXenes. Por esse motivo, essa metodologia foi escolhida neste trabalho. Entretanto, a rota sintética mais adequada depende fortemente da aplicação desejada. Em

aplicações catalíticas, por exemplo, a síntese utilizando HF pode ser mais vantajosa [70]. Assim, diferentes métodos de obtenção produzem MXenes com propriedades estruturais, químicas e eletrônicas distintas, cabendo ao pesquisador selecionar a rota mais apropriada para a aplicação de interesse.

1.3. MECÂNIISMOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA NOS MXENES

Os MXenes vêm despertando grande interesse para aplicações em supercapacitores devido às suas propriedades físicas e químicas [78,87,88]. Esses materiais apresentam elevada condutividade elétrica, favorecendo o transporte rápido de elétrons, além de uma estrutura lamelar que possibilita a intercalação e difusão de íons do eletrólito ao longo de canais bidimensionais. Adicionalmente, a presença de metais de transição com múltiplos estados de oxidação e de terminações superficiais funcionalizadas, especialmente grupos —O, favorece processos de transferência de carga e fornece sítios eletroativos para reações redox superficiais. Como consequência, os MXenes podem apresentar comportamento pseudocapacitivo pronunciado, combinando elevada densidade de potência com densidade energética superior à observada em materiais puramente capacitivos de dupla camada elétrica.

Entre os diferentes MXenes já sintetizados, o $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ é o material mais investigado para armazenamento de energia eletroquímica, apresentando capacitâncias específicas de até 245 F g^{-1} [78,89]. Além disso, propriedades como elevada condutividade elétrica, boa processabilidade em solução, flexibilidade mecânica e transparência óptica tornam o $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ particularmente atrativo para aplicações em dispositivos flexíveis, transparentes e miniaturizados de armazenamento de energia [90].

Desde a descoberta dos MXenes, uma das principais áreas de aplicação desses materiais tem sido o armazenamento de energia eletroquímica, especialmente em supercapacitores. Esse crescente interesse é refletido no aumento exponencial do número de publicações científicas envolvendo MXenes no contexto energético, conforme ilustrado na Figura 21. Em particular, observa-se um aumento significativo de estudos envolvendo compósitos MXene/polímeros condutores aplicados em SCs, tema diretamente relacionado aos objetivos desta tese e que será discutido em detalhes nas próximas seções.

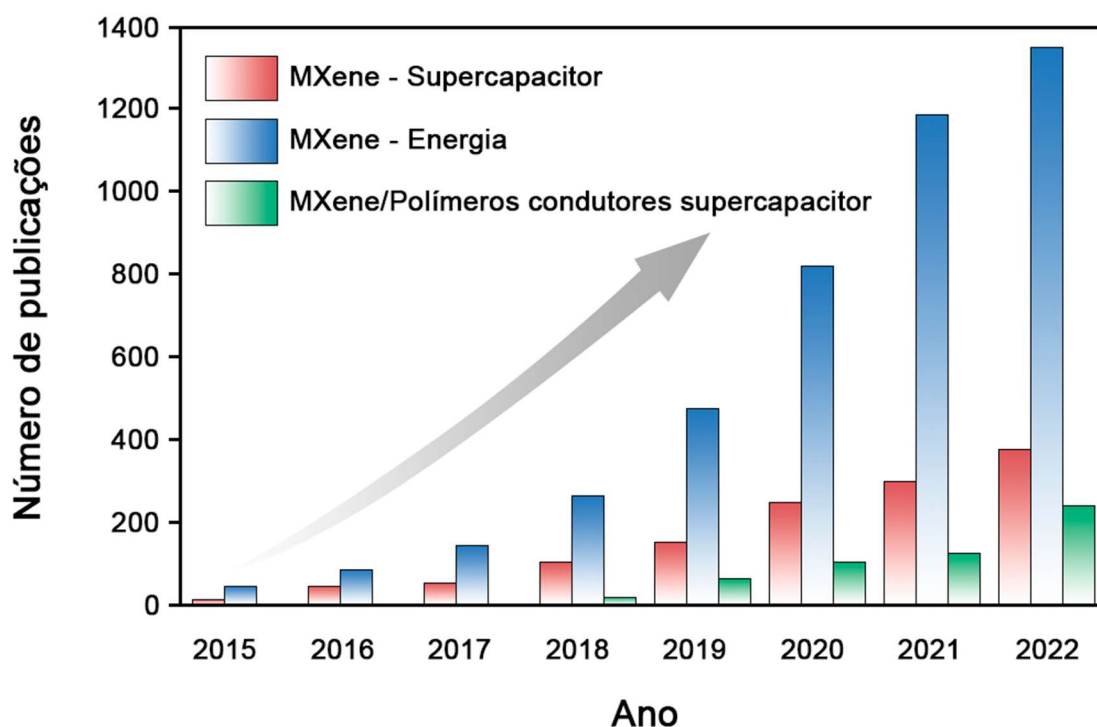


Figura 21. Número de publicações anuais sobre MXene aplicados no campo de energia e supercapacitores. Adaptado de [91].

Os mecanismos de armazenamento de carga em eletrodos de MXene dependem fortemente do eletrólito utilizado, das terminações superficiais presentes no material e da natureza dos íons envolvidos no processo eletroquímico. Dessa forma, para melhor compreensão dos fenômenos envolvidos, esta seção será dividida em dois grupos principais: (i) sistemas aquosos e (ii) sistemas não aquosos.

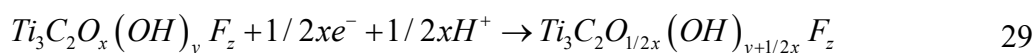
1.3.1. SISTEMAS AQUOSOS

Em sistemas aquosos, foi demonstrado que os MXenes podem ser intercalados por íons metálicos tanto de maneira espontânea quanto eletroquímica, evidenciando sua elevada capacidade de armazenamento de carga [92]. Cátions como Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , TEA^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} podem intercalar reversivelmente entre as camadas do material, ocupando sítios eletroquimicamente ativos localizados na superfície e entre as folhas do MXene. Estes sítios de adsorção incluem posições rasas e profundas, permitindo processos rápidos de adsorção/dessorção iônica e conferindo aos MXenes excelente desempenho em altas taxas de varredura. Além disso, a intercalação destes cátions é acompanhada pela reorganização das moléculas de água confinadas entre as camadas do material. Enquanto cátions menores e fortemente hidratados, como Li^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} , tendem a manter os MXenes em um estado

parcialmente hidratado, íons maiores, como Cs^+ e TEA^+ , promovem a desidratação das galerias interlamelares.

Durante os processos de carga e descarga, a inserção e extração de íons alteram o parâmetro de rede c dos MXenes, sendo este comportamento fortemente dependente da natureza do cátion intercalado [78,92]. De maneira geral, cátions de pequeno raio iônico e elevada carga tendem a promover a contração do espaçamento interlamelar, enquanto íons maiores e menos carregados favorecem sua expansão. Assim, o comportamento estrutural resulta de um balanço entre a expansão ocasionada pela intercalação iônica e a atração eletrostática entre as folhas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, carregadas negativamente, e os cátions presentes no eletrólito. Apesar destas variações estruturais, as mudanças de volume durante os processos de intercalação/desintercalação são, em grande parte, reversíveis, contribuindo para a elevada estabilidade mecânica e excelente desempenho cíclico dos MXenes. Entretanto, deformações repetitivas ao longo da ciclagem podem gradualmente deteriorar a estrutura do material, reduzindo sua vida útil. Desta forma, a escolha de eletrólitos capazes de minimizar as variações volumétricas durante a operação eletroquímica representa uma estratégia importante para aumentar a estabilidade e reduzir perdas energéticas em eletrodos baseados em MXenes [78,87].

Após a intercalação dos íons, os voltamogramas cíclicos dos MXenes frequentemente apresentam picos largos e altamente reversíveis, sugerindo a presença de contribuições pseudocapacitivas no armazenamento de carga. Além disso, o $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ apresenta elevada área superficial específica ($20\text{-}100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), associada à sua estrutura lamelar [78]. Como consequência, distinguir quantitativamente as contribuições provenientes de EDLC e pseudocapacitância torna-se um desafio. Neste contexto, Lukatskaya et al. [93] realizaram, em 2015, um estudo utilizando espectroscopia de absorção de raios X *in situ* (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*) em eletrodos de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ operando em eletrólito de 1 M H_2SO_4 , observando mudanças no estado de oxidação do Ti durante a ciclagem eletroquímica. Paralelamente, medidas de Raman *in situ* revelaram alterações associadas aos grupos terminais —O e —OH presentes na superfície do material. Os autores demonstraram que o comportamento eletroquímico do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ em H_2SO_4 está relacionado à transferência reversível de elétrons acompanhada pela protonação dos grupos funcionais oxigenados, levando à seguinte reação eletroquímica proposta [93]:



Com base neste mecanismo, foi estimado que, caso o $Ti_3C_2T_x$ apresentasse apenas terminações oxigenadas ($x = 2$), capacitâncias teóricas de até 1190 F g^{-1} poderiam ser atingidas [94], previsão posteriormente corroborada por cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT, *density functional theory*) [95]. Além disso, os autores observaram que os MXenes apresentam excelente desempenho eletroquímico quando utilizados como eletrodos negativos. Entretanto, quando submetidos a potenciais superiores a aproximadamente 0,2 V, ocorre oxidação irreversível do material, levando ao aumento da resistência elétrica e à degradação da capacitância.

Com base nestas observações, conclui-se que o $Ti_3C_2T_x$, em eletrólitos ácidos contendo H_2SO_4 , apresenta predominantemente um mecanismo de pseudocapacitância de intercalação em potenciais negativos [78,95]. Neste sentido, as propriedades que tornam os MXenes particularmente atrativos para aplicação em SCs podem ser resumidas em quatro aspectos principais: (i) elevada condutividade elétrica das camadas MX, permitindo transporte rápido de elétrons; (ii) estrutura lamelar aberta, que favorece rápida intercalação e difusão iônica; (iii) presença de metais de transição com múltiplos estados de oxidação, possibilitando transferência reversível de carga; e (iv) abundância de grupos funcionais oxigenados, que atuam como sítios redox ativos [78,95].

É importante destacar que, em diversos outros eletrólitos aquosos, os MXenes apresentam comportamento predominantemente associado à capacitância de dupla camada elétrica, sem contribuições pseudocapacitivas significativas. Entretanto, os fatores responsáveis por esta diferença de comportamento ainda não são completamente compreendidos, permanecendo como um tema ativo de investigação na literatura. Como o presente trabalho concentrou-se principalmente em eletrólitos à base de H_2SO_4 , discussões aprofundadas sobre o comportamento eletroquímico dos MXenes em outros meios aquosos não serão abordadas nesta tese.

1.3.2. SISTEMAS NÃO-AQUOSOS

Em sistemas não aquosos, como eletrólitos orgânicos e líquidos iônicos, os MXenes também têm despertado grande interesse para aplicação em SCs devido à possibilidade de operação em janelas de potencial mais amplas e, conseqüentemente, maiores densidades

energéticas. Entretanto, o comportamento eletroquímico dos MXenes nesses sistemas difere significativamente daquele observado em eletrólitos aquosos, especialmente em relação aos mecanismos de intercalação iônica e dessolvatação [78].

Por exemplo, utilizando 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMITFSI) em acetonitrila, observou-se que eletrodos de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ exibem curvas CV com picos largos na faixa de $-0,2$ a $0,6$ V vs. Ag/Ag^+ , indicando processos pseudocapacitivos associados à intercalação de íons [96]. Medidas de difração de raios X (DRX) *in situ* confirmaram que tanto os cátions EMI^+ quanto os ânions TFSI^- podem ser reversivelmente intercalados entre as camadas do MXene durante a ciclagem eletroquímica.

O comportamento dos MXenes também foi investigado em eletrólitos à base de LiPF_6 dissolvido em misturas de carbonato de etileno e carbonato de dimetila (EC/DMC) [97]. Nesse caso, foi demonstrado que os íons Li^+ sofrem dessolvatação parcial na interface eletrodo/eletrólito antes da intercalação nas camadas do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Após a inserção, o armazenamento de carga ocorre por meio de reações redox reversíveis, resultando em picos largos de corrente associados à intercalação de Li^+ ao longo de uma ampla faixa de potencial, entre $0,05$ e $3,0$ V vs. Li^+/Li .

Entretanto, a dessolvatação dos íons depende fortemente do solvente utilizado. Quando propileno carbonato (PC) é empregado como solvente, os íons Li^+ tendem a se dessolvatar completamente antes da intercalação, favorecendo um transporte iônico mais rápido e melhor desempenho eletroquímico. Por outro lado, solventes como acetonitrila e DMSO promovem a intercalação de íons ainda parcialmente solvatados, dificultando a difusão entre as camadas do MXene e reduzindo significativamente a performance do eletrodo. Assim, o solvente orgânico desempenha papel fundamental nos mecanismos de armazenamento de energia e na cinética eletroquímica dos MXenes em sistemas não aquosos.

Apesar do grande potencial destes sistemas para aplicação prática em SCs de alta densidade energética, a literatura sobre MXenes em eletrólitos não aquosos ainda permanece relativamente limitada quando comparada aos sistemas aquosos [78]. Considerando que a maior parte dos SCs comerciais atualmente emprega eletrólitos orgânicos, devido às suas elevadas tensões de operação, o aprofundamento dos estudos envolvendo MXenes em meios não aquosos é considerado essencial para viabilizar a aplicação tecnológica destes materiais em dispositivos avançados de armazenamento de energia.

1.4. DESAFIOS E TENDÊNCIAS

Apesar do enorme potencial dos MXenes para aplicação em armazenamento de energia, especialmente em SCs, diversas limitações ainda restringem sua utilização prática em dispositivos comerciais. Entre os principais desafios enfrentados por esta classe de materiais destacam-se sua instabilidade química em meio aquoso e o fenômeno de reempilhamento das folhas bidimensionais, que comprometem significativamente seu desempenho eletroquímico [78,98,99].

Um dos principais problemas relacionados aos MXenes é sua susceptibilidade à oxidação, particularmente em suspensões coloidais [98,99]. O próprio processo de ataque químico utilizado durante a síntese introduz defeitos estruturais, vacâncias e falhas nas bordas e superfícies do material, tornando os MXenes termodinamicamente instáveis na presença de água e oxigênio dissolvido. Como consequência, os MXenes podem sofrer degradação gradual, formando óxidos de metais de transição (TMOs, *transition metal oxides*), como TiO_2 , o que reduz drasticamente sua condutividade elétrica e dificulta o acesso dos íons aos sítios eletroativos [78,98,99].

Neste contexto, diferentes estratégias vêm sendo propostas para aumentar a estabilidade dos MXenes. Uma das abordagens mais utilizadas consiste na remoção do oxigênio dissolvido das dispersões coloidais por meio de purga com gases inertes, como argônio ou nitrogênio, seguida do armazenamento em recipientes hermeticamente fechados. Além disso, parâmetros como temperatura e pH da solução exercem forte influência sobre a taxa de degradação do material. Chae *et al.* [100], por exemplo, demonstraram que suspensões de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ armazenadas entre -18°C e -80°C preservam sua coloração escura e estabilidade estrutural por pelo menos cinco semanas, enquanto amostras mantidas a 5°C sofrem mudança gradual de coloração, tornando-se praticamente transparentes após aproximadamente dez semanas de armazenamento. Essa alteração visual foi atribuída à oxidação progressiva do MXene e consequente redução da concentração de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ disperso na solução.

Outro grande desafio para a aplicação dos MXenes em armazenadores de energia está relacionado à acessibilidade iônica aos sítios eletroativos. Devido à sua estrutura bidimensional, os MXenes tendem naturalmente ao reempilhamento e à agregação de folhas adjacentes, fenômeno causado principalmente por interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio entre as camadas [78,91,99,101]. Esse processo reduz significativamente a área superficial

acessível ao eletrólito, dificulta a difusão iônica e limita o aproveitamento efetivo dos sítios redox do material.

Para contornar esse problema, uma das principais estratégias desenvolvidas pela comunidade científica consiste na introdução de materiais espaçadores (*spacers*) entre as folhas de MXene, com o objetivo de aumentar o espaçamento interlamelar e impedir o reempilhamento das camadas. Diversos tipos de espaçadores vêm sendo investigados, incluindo cátions metálicos (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ e Mg^{2+}) [102], moléculas orgânicas [103], nanomateriais de carbono, como nanotubos de carbono e grafeno [104], além de óxidos e sulfetos metálicos, como TiO_2 , CoWO_4 dopado com Ni, MnMoO_4 , MnO_2 e MoS_2 [73,105–107].

Entre as diferentes abordagens, a utilização de polímeros condutores tem recebido destaque especial, uma vez que esses materiais podem não apenas atuar como espaçadores estruturais, mas também contribuir diretamente para o armazenamento de carga por meio de processos pseudocapacitivos. Além disso, os compósitos formados entre MXenes e polímeros condutores frequentemente apresentam sinergias importantes, incluindo aumento da área superficial acessível, melhoria da estabilidade mecânica, maior transporte eletrônico e iônico, além de aumento da capacitância específica e da densidade energética dos dispositivos.

Dessa forma, o desenvolvimento de arquiteturas híbridas capazes de minimizar o reempilhamento e, simultaneamente, preservar as propriedades intrínsecas dos MXenes, tem sido considerado uma das principais tendências atuais para viabilizar a aplicação prática destes materiais em SCs de alta performance. Neste trabalho, será dado enfoque especial à utilização de polímeros condutores como materiais espaçadores para eletrodos baseados em $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, devido ao elevado potencial destes compósitos para aplicações em dispositivos avançados de armazenamento de energia.

1.4.1. POLÍMEROS CONDUTORES COMO ESPAÇADORES

Desde 2015, diversos trabalhos vêm demonstrando que a utilização de polímeros condutores como espaçadores entre folhas de MXene pode melhorar significativamente suas propriedades eletroquímicas, mecânicas e estruturais [91]. Além de atuarem na prevenção do reempilhamento das nanofolhas, os CPs também contribuem diretamente para o armazenamento de carga por meio de mecanismos pseudocapacitivos. Adicionalmente, a elevada processabilidade destes materiais favorece sua incorporação em arquiteturas híbridas baseadas em MXenes.

Neste contexto, polianilina (PANI), polipirrol (PPy) e poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) destacam-se entre os polímeros mais empregados para a fabricação de compósitos MXene/CPs. Diferentes estratégias vêm sendo utilizadas para obtenção destes materiais híbridos, incluindo filtração à vácuo [105], eletropolimerização [108], polimerização oxidativa *in situ* [109] e síntese hidrotermal [110]. Os compósitos obtidos têm sido aplicados tanto em SCs simétricos quanto assimétricos, apresentando resultados promissores em termos de capacitância, estabilidade cíclica e flexibilidade mecânica.

A crescente relevância desta área é refletida no aumento expressivo do número de publicações envolvendo compósitos MXene/CPs nos últimos anos, conforme ilustrado na Figura 21 [91]. Em geral, os estudos demonstram que a incorporação de CPs promove aumento do espaçamento interlamelar do MXene, melhora o transporte iônico entre as folhas, reduz a resistência interna do eletrodo e fornece sítios redox adicionais para armazenamento de carga.

Diversos trabalhos recentes têm reportado melhorias significativas no desempenho eletroquímico de SCs baseados em MXenes após a incorporação de CPs [110–114]. Li *et al.* [105], por exemplo, desenvolveram SCs flexíveis baseados em compósitos de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e PEDOT:PSS comercial (PH-1000). Os filmes híbridos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PEDOT:PSS apresentaram capacitância volumétrica de até 1065 F cm^{-3} , atribuída à elevada área eletroativa do compósito e à redução do caminho de difusão iônica. Além disso, o PEDOT:PSS atuou como ponte condutora entre as folhas de MXene, favorecendo o transporte eletrônico e acelerando as reações eletroquímicas.

Boota *et al.* [115] realizaram a polimerização *in situ* de pirrol na presença de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, formando cadeias alinhadas de PPy entre as folhas de MXene. Os eletrodos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PPy apresentaram capacitância volumétrica próxima de 1000 F cm^{-3} e retenção de aproximadamente 92% da capacitância inicial após 25.000 ciclos de carga e descarga. Os autores atribuíram a melhoria no desempenho e estabilidade eletroquímica ao aumento da condutividade elétrica, à rápida cinética redox do PPy e à facilitação do transporte iônico promovido pelas cadeias poliméricas intercaladas.

De forma semelhante, Vigneshwaran *et al.* [116] utilizaram eletrodeposição para intercalar PPy entre folhas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, obtendo estruturas do tipo “flor”, capazes de impedir efetivamente o reempilhamento das nanofolhas. O eletrodo $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -PPy apresentou capacitância específica de 474 F g^{-1} em eletrólito de $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Já Wang *et al.* [117] utilizaram

nanopartículas de PANI intercaladas entre nanofolhas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ para fabricação de SCs flexíveis. Os eletrodos híbridos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PANI}$ exibiram capacitância volumétrica de até 1167 F cm^{-3} e densidade de energia de $65,6 \text{ Wh L}^{-1}$, evidenciando o grande potencial destes materiais para aplicações em dispositivos flexíveis de armazenamento de energia.

Apesar dos avanços expressivos obtidos com sistemas híbridos MXene/CPs, diversos desafios ainda limitam sua aplicação prática, abrindo novas oportunidades de pesquisa. Conforme destacado por Luo *et al.* [91], os CPs apresentam grande diversidade de morfologias e propriedades físico-químicas, além de serem suscetíveis à aglomeração durante os processos de síntese e processamento. Paralelamente, diferentes fases de MXenes podem apresentar comportamentos eletroquímicos bastante distintos, embora a maioria dos estudos atualmente se concentre quase exclusivamente no $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

Diante do exposto, observa-se que os MXenes constituem uma classe de materiais extremamente promissora para aplicação em supercapacitores, reunindo elevada condutividade elétrica, estrutura lamelar favorável ao transporte iônico e capacidade de armazenamento pseudocapacitivo. Entretanto, desafios relacionados à estabilidade química, ao reempilhamento das folhas e à influência da composição química sobre os mecanismos de armazenamento de carga ainda limitam sua aplicação prática e demandam investigações adicionais. Neste contexto, os resultados referentes ao uso de MXene como eletrodo para supercapacitores são divididos em duas etapas complementares nesta tese. Inicialmente, é realizado um estudo comparativo entre diferentes fases de MXene — $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Nb_2CT_x , $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ — com o objetivo de compreender como alterações estruturais e composicionais influenciam suas propriedades físico-químicas e eletroquímicas. Posteriormente, com base nos conhecimentos obtidos neste estudo fundamental, são investigados compósitos híbridos baseados em $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e polímeros condutores, especificamente PANI e PPy, como estratégia para minimizar o reempilhamento das folhas e otimizar simultaneamente o transporte eletrônico e iônico do sistema. Dessa forma, os resultados apresentados nesta tese contribuem tanto para o entendimento fundamental das diferentes fases de MXene quanto para o desenvolvimento de eletrodos híbridos de alto desempenho para armazenamento de energia eletroquímica.

CAPÍTULO IV

MELANINAS: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES EM SUPERCAPACITORES

Neste capítulo, as melaninas são introduzidas e discutidas sob a perspectiva de suas propriedades físico-químicas e aplicações em dispositivos de armazenamento de energia. Inicialmente, é apresentada uma revisão das características estruturais, eletrônicas e químicas das melaninas, destacando-se as diferenças entre melaninas naturais e sintéticas. Em seguida, é realizado um levantamento do estado da arte sobre a aplicação destes materiais em supercapacitores, com foco nos mecanismos de armazenamento de carga e no desempenho eletroquímico reportado na literatura. Por fim, são discutidos os principais aspectos que tornam as melaninas materiais promissores para sistemas de armazenamento de energia, evidenciando as motivações que levaram à escolha deste material para o desenvolvimento deste trabalho.

4.1. INTRODUÇÃO ÀS MELANINAS

O termo melanina deriva do grego μέλας, que significa preto ou escuro [118]. As melaninas podem ser consideradas os pigmentos da biosfera, estando amplamente distribuídas em humanos, animais, plantas e microrganismos. Diferentemente de muitos outros pigmentos naturais, as melaninas não apresentam uma estrutura química única e bem definida. Dessa forma, foi proposta uma classificação baseada em seus precursores e em suas características estruturais.

O grupo mais comum e abundante é a eumelanina, que apresenta coloração marrom-escura a preta e é formada predominantemente pelos monômeros 5,6-dihidroxiindol (DHI) e ácido 5,6-dihidroxiindol-2-carboxílico (DHICA) [118–120]. Esta classe de melanina também é a mais explorada no contexto da física e química de materiais. In vivo, a síntese da eumelanina ocorre nos melanócitos e é regulada pelo receptor melanocortina-1. O processo biossintético inicia-se com a hidroxilação da tirosina para formação de 3,4-dihidroxifenil-L-alanina (L-DOPA), seguida da oxidação da L-DOPA em dopaquinona. Ambas as etapas ocorrem na presença da enzima tirosinase e oxigênio molecular. A dopaquinona é um intermediário altamente reativo, capaz de ciclizar espontaneamente em ciclodopa, que posteriormente sofre rearranjos redox para gerar dopacromo. Em seguida, a ação da tirosinase e de enzimas relacionadas, codificadas pelos genes *Tyrp1* e *Tyrp2*, promove a conversão do dopacromo nas estruturas DHI e DHICA.

Os blocos estruturais DHI e DHICA podem existir em diferentes estados redox, denominados hidroquinona (HQ), semiquinona (SQ), indolquinona (IQ) e quinona-imina (QI) [119]. Estes diferentes estados de oxidação coexistem na estrutura macromolecular da

eumelanina, que é formada por nanoagregados estabilizados por interações não covalentes, principalmente empilhamento π — π entre unidades aromáticas planas de diferentes extensões. A estrutura macromolecular da eumelanina estabiliza especialmente as formas IQ, QI e SQ, favorecendo processos de transferência de carga e armazenamento eletrônico. Além disso, as unidades quinônicas possuem capacidade de armazenar até dois elétrons e dois prótons por unidade redox, conforme ilustrado na Figura 22.

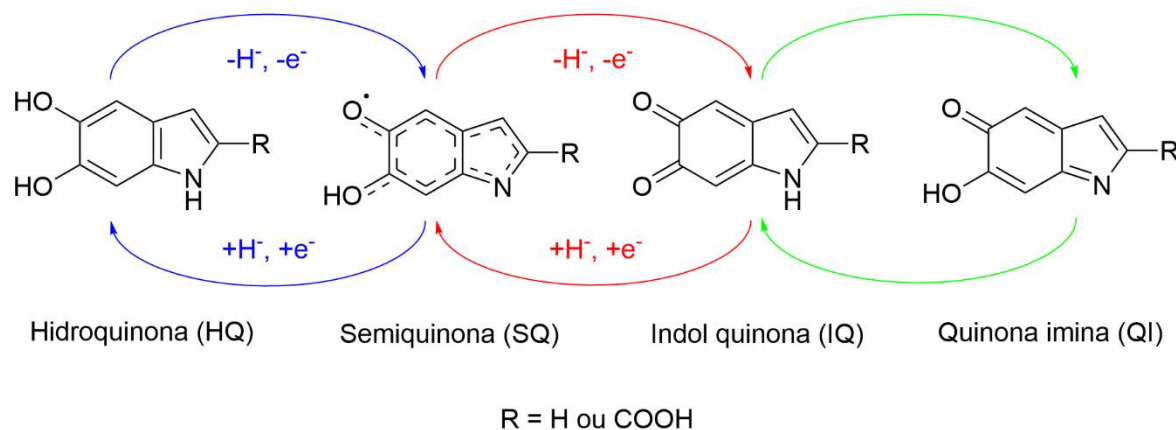


Figura 22. Esquema das diferentes formas redox dos blocos de construção da melanina no aumento do estado de oxidação. $R = H$ para DHI e $R = COOH$ para espécies DHICA. Adaptado de [120].

O segundo grupo é conhecido como feomelanina [121]. Este tipo de melanina apresenta coloração avermelhada a amarelada, sendo encontrado principalmente em indivíduos ruivos. O processo de biossíntese da feomelanina é semelhante ao da eumelanina até a formação da dopaquinona. A partir desta etapa, o aminoácido L-cisteína é incorporado à rota sintética, levando à formação de monômeros de benzotiazina e benzotiazol, unidades químicas que contêm nitrogênio e enxofre em sua estrutura.

O terceiro grupo corresponde às neuromelaninas [122], encontradas principalmente no tronco cerebral de populações específicas de neurônios catecolaminérgicos. As neuromelaninas apresentam coloração escura e caráter insolúvel, sendo constituídas por uma combinação estrutural de eumelanina e feomelanina, onde a eumelanina se encontra predominantemente na região mais externa e a feomelanina no núcleo da estrutura.

Por fim, o quarto grupo é denominado alomelanina ou piomelanina [118]. Entre todas as classes de melanina, esta é a menos estudada e pode ser encontrada em insetos, plantas e microrganismos. Diferentemente das eumelaninas e feomelaninas, as alomelaninas podem ser obtidas a partir da oxidação e/ou polimerização de substratos fenólicos, como catecóis. De

maneira semelhante às demais melaninas biológicas, as alomelaninas também estão associadas a diferentes funções fisiológicas e protetoras, incluindo pigmentação, cicatrização de feridas, camuflagem e mecanismos de defesa contra patógenos, metais pesados, radiação UV, elevadas concentrações de sais e condições ambientais extremas.

Como mencionado anteriormente, a eumelanina é a classe de melanina mais explorada pela comunidade científica, inclusive em aplicações relacionadas ao armazenamento de energia eletroquímica. Por este motivo, este foi o grupo escolhido para o desenvolvimento do presente trabalho. Assim, a partir deste ponto, o termo melanina será utilizado para se referir especificamente às eumelaninas.

4.2. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

A comunidade científica tem demonstrado grande interesse pelas melaninas, realizando esforços significativos para compreender suas propriedades físicas e químicas. Apesar disso, muitos aspectos fundamentais destes materiais ainda permanecem pouco compreendidos, principalmente devido ao elevado grau de desordem estrutural, que dificulta a correlação direta entre estrutura e propriedades [118].

Uma das características mais marcantes da melanina é seu espectro de absorbância óptica. Diferentemente da maioria dos pigmentos orgânicos, a melanina não apresenta bandas de absorção bem definidas. Em vez disso, seu espectro óptico exibe um decaimento exponencial monotônico e de banda larga ao longo das regiões UV e visível [118]. Esta característica vem sendo amplamente utilizada como assinatura espectroscópica para identificação deste material. Além disso, as melaninas apresentam fluorescência extremamente baixa, dissipando mais de 99,9% da radiação UV e visível absorvida por mecanismos não radiativos [123]. Segundo Paulin et al. [118], este comportamento está diretamente relacionado à função fotoprotetora da melanina, uma vez que a energia absorvida é convertida predominantemente em calor e vibrações moleculares, reduzindo a incidência de fótons de alta energia capazes de induzir danos ao DNA em tecidos biológicos.

Outra propriedade importante das melaninas é sua elevada capacidade de quelar e coordenar íons metálicos [119]. Esta característica tem sido explorada em diferentes aplicações biomédicas, incluindo sistemas de liberação controlada de fármacos e processos de remoção de metais pesados [118]. Entretanto, a forte interação das melaninas com metais também pode

estar associada a efeitos biológicos adversos, sendo relacionada, por exemplo, a doenças neurodegenerativas como Alzheimer e Parkinson.

As melaninas também apresentam espécies paramagnéticas intrínsecas à sua estrutura, que permanecem estáveis mesmo sob condições adversas, tanto em solução quanto no estado sólido [118]. Estes radicais livres podem atuar como portadores de carga, contribuindo para o transporte eletrônico no material. Além disso, diversos trabalhos da literatura propõem que as melaninas se comportam como semicondutores amorfos com comutação reversível bioestável. Segundo Mostert et al. [124], este comportamento depende fortemente do grau de hidratação do material, sendo observado principalmente quando a melanina se encontra hidratada.

4.3. MELANINAS SULFONADAS

As interessantes propriedades físicas e químicas das melaninas, aliadas à sua elevada biocompatibilidade, tornam estes materiais atrativos para diferentes aplicações tecnológicas, incluindo dispositivos de memórias [125], transistores eletroquímicos [125], SCs [119] e fotocatalise [126]. Entretanto, por muito tempo, um dos principais desafios associados ao estudo e aplicação tecnológica das melaninas esteve relacionado às dificuldades de extração a partir de fontes naturais, sem interferência de impurezas proteicas e sem degradação estrutural significativa [118].

Outro grande desafio relacionado às melaninas é sua elevada insolubilidade. Esta característica limita fortemente sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos e bioeletrônicos, uma vez que a fabricação destes sistemas geralmente requer a deposição de filmes homogêneos e reprodutíveis. Para contornar este problema, diferentes técnicas vêm sendo empregadas, incluindo deposição eletroquímica [127], eletro-spray [128] e deposição de laser pulsado [129]. Em rotas químicas convencionais, como spin-coating e dip-coating, também é possível utilizar soluções concentradas de hidróxido de sódio ou amônia para dispersão da melanina [123]. No entanto, a aparente solubilidade observada nestes sistemas pode estar associada à dissolução de fragmentos oligoméricos de baixo grau de polimerização ou mesmo à degradação estrutural causada pela clivagem oxidativa do anel indólico. Além disso, melaninas comerciais classificadas como “solúveis”, normalmente sintetizadas a partir de tirosina e peróxido de hidrogênio, apresentam estruturas significativamente distintas das melaninas naturais e sintéticas convencionais, incluindo ausência de unidades básicas de indol [118].

Uma estratégia promissora para obtenção de melaninas solúveis consiste na modificação química de sua estrutura ou do estado de agregação da macromolécula, visando aumentar sua solubilidade sem comprometer suas propriedades físico-químicas. Neste contexto, diferentes abordagens vêm sendo exploradas para funcionalização da melanina com grupos capazes de aumentar sua dispersibilidade, incluindo éster benzílico [130], trietilenoglicol [125] e grupos carboxílicos [131].

Entre estas estratégias, um dos primeiros trabalhos a reportar a obtenção de melaninas solúveis e a fabricação de filmes finos de melanina foi desenvolvido em 2004 pelo grupo de pesquisa coordenado pelo prof. Graeff [132]. Neste estudo, melaninas foram sintetizadas a partir da oxidação simultânea de L-DOPA e DMSO utilizando peróxido de benzoíla como agente oxidante. A oxidação do DMSO desempenhou papel fundamental no processo, sendo responsável pela formação de anidrido metanossulfônico, que funcionaliza as hidroxilas fenólicas e os átomos de nitrogênio dos monômeros DHI e DHICA com grupos sulfonados, conforme ilustrado na Figura 23.

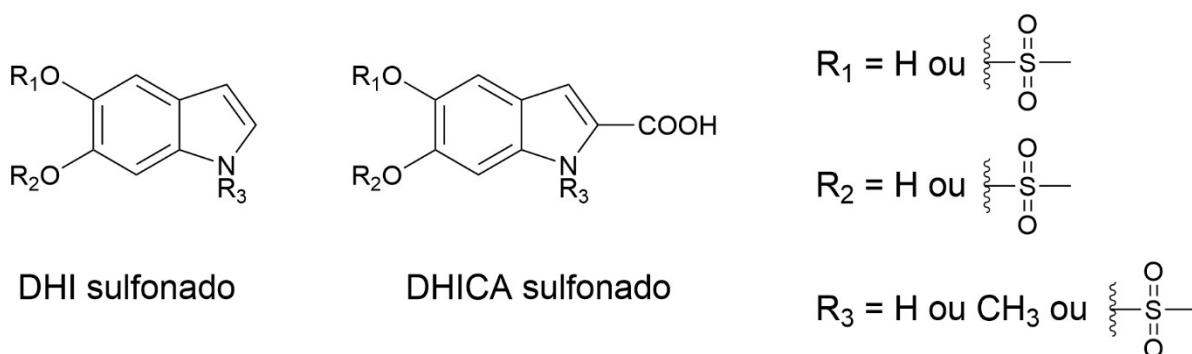


Figura 23. Blocos de construção propostos para melaninas sulfonadas. Adaptado de [133].

A introdução destes grupos sulfonados permitiu a obtenção de melaninas mais homogêneas, com maior estabilidade térmica e elevada solubilidade em solventes orgânicos, como DMSO, dimetilformamida e N-metil-2-pirrolidona. Além disso, estes derivados sulfonados apresentam biocompatibilidade e capacidade de transporte protônico, tornando-os extremamente promissores para aplicações em dispositivos eletrônicos, bioeletrônicos e sistemas de armazenamento de energia.

Apesar das interessantes propriedades apresentadas pelas melaninas sulfonadas sintetizadas por Dezidério et al. [132], o processo original de síntese possuía um tempo de reação extremamente elevado, da ordem de 57 dias. Dessa forma, duas estratégias adicionais

foram posteriormente propostas pelo grupo do prof. Graeff com o objetivo de acelerar a rota sintética.

A primeira abordagem investigou o efeito da temperatura sobre a rota original [134]. Observou-se que o aumento da temperatura acelera significativamente o mecanismo de síntese, reduzindo o tempo reacional para aproximadamente 11 dias quando o sistema é mantido a 100 °C. Além disso, a introdução de temperatura promove alterações estruturais importantes, reduzindo a quantidade de grupos carboxílicos presentes nas unidades indólicas e favorecendo a formação de estruturas do tipo DHI no polímero final.

A segunda estratégia proposta consistiu na utilização de oxigênio molecular pressurizado para substituir a oxidação originalmente promovida pelo peróxido de benzoíla [131]. Esta abordagem resultou em uma aceleração ainda mais pronunciada da síntese, permitindo reduzir o tempo reacional para apenas três dias quando empregada pressão de 8 atm de O₂. Entretanto, esta rota também promoveu mudanças estruturais relevantes nas melaninas obtidas. Primeiramente, verificou-se que o aumento da pressão de oxigênio resulta em maior quantidade de grupos carboxila e carboxilato no material final. Estes grupos poderiam estar associados tanto a uma maior proporção de unidades DHICA quanto à formação de subprodutos provenientes da degradação oxidativa do anel indólico. Contudo, com base em caracterizações estruturais posteriores [131,135], a hipótese mais provável é o aumento da contribuição de estruturas DHICA na macromolécula.

A segunda alteração estrutural observada está relacionada ao mecanismo de polimerização dos monômeros sulfonados. Nas rotas tradicional e assistida por temperatura, a polimerização pode ocorrer diretamente através dos átomos de carbono do anel indólico. Entretanto, evidências experimentais indicam que este mecanismo não predomina na rota utilizando oxigênio pressurizado. Nesse contexto, Paulin et al. [135] propuseram que a polimerização, neste caso, ocorre preferencialmente através de grupos hidroxila presentes nas estruturas indólicas e grupos carboxila, levando à formação de uma arquitetura macromolecular distinta das demais rotas sintéticas.

4.4. APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

Segundo Kumar et al. [119], duas propriedades principais tornam as melaninas promissoras para aplicação em sistemas de armazenamento de energia eletroquímica: (i) a presença de diferentes estados redox associados aos monômeros DHI e DHICA que constituem

a macromolécula; e (ii) a capacidade de seus grupos funcionais interagirem reversivelmente com cátions. Neste contexto, grupos carboxila, amina, hidroxila fenólica, além das unidades quinona e semiquinona, podem atuar como sítios ativos para acomodação de íons metálicos.

Por exemplo, Kim et al. [136] relataram a ligação reversível mediada por catecol de cátions multivalentes utilizando melanina como eletrodo de trabalho. Com base nas diferentes afinidades de catecóis e quinonas por cátions multivalentes, os autores propuseram que os íons metálicos se ligam preferencialmente às unidades catecol da melanina e são liberados à medida que os catecóis sofrem oxidação para quinonas. Além disso, diferentes estudos investigaram as propriedades de transporte iônico das melaninas, sugerindo que este material pode atuar simultaneamente como meio de armazenamento e transporte reversível de íons [137,138].

Apesar destas propriedades promissoras, o número de trabalhos explorando melaninas em dispositivos de armazenamento de energia ainda é relativamente reduzido. Este cenário pode estar relacionado à baixa condutividade elétrica intrínseca deste material ($\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$), característica que representa uma limitação importante para aplicações eletroquímicas. Ainda assim, trabalhos recentes têm demonstrado que as melaninas podem atuar como materiais ativos promissores para supercapacitores.

Kumar et al. [119], por exemplo, desenvolveram SCs e micro-SCs flexíveis baseados em eletrodos de melanina depositados sobre papel de carbono. Em meio ácido, os eletrodos apresentaram capacitância específica de 167 F g^{-1} (equivalente a uma capacidade específica de 24 mAh g^{-1}), acompanhada de densidade de potência máxima de 20 mW cm^{-2} . Além disso, os micro-SCs flexíveis fabricados a partir destes eletrodos apresentaram capacitância específica de $10,8 \text{ F g}^{-1}$ e operação estável em velocidades de varredura de até 10 V s^{-1} .

Paulin et al. [120] reportaram posteriormente a utilização de derivados de melaninas solúveis na construção de um SC simétrico de estado sólido. Os autores observaram comportamento foto-pseudocapacitivo nos dispositivos, que atingiram capacitância de $57,7 \text{ mF g}^{-1}$ em 10 mV s^{-1} sob iluminação.

Por fim, em trabalho recente publicado por nosso grupo [139], desenvolvido por mim em colaboração com o doutorando Natan Luis Nozella, mostramos que a adição de melaninas solúveis em água aumenta os valores de capacitância específica do PEDOT:PSS. Este resultado foi atribuído a um melhor acoplamento iônico/eletrônico durante a injeção de íons do eletrólito no material, aumentando a capacitância específica e volumétrica do PEDOT:PSS. Esta hipótese

foi corroborada por medidas em transistores eletroquímicos e por uma redução abrupta no valor de R_{ct} .

Com base nos estudos apresentados ao longo deste capítulo, observa-se que as melaninas constituem uma classe de materiais orgânicos com propriedades físico-químicas singulares, combinando biocompatibilidade, atividade redox, capacidade de transporte iônico e elevada versatilidade estrutural. Em especial, os derivados sulfonados desenvolvidos pelo nosso grupo apresentam características particularmente atrativas para aplicações em armazenamento de energia, como maior processabilidade, estabilidade e possibilidade de integração com materiais condutores. Apesar dos avanços recentes, os mecanismos de armazenamento de carga e as relações entre estrutura, funcionalização química e desempenho eletroquímico ainda não são completamente compreendidos, abrindo diferentes possibilidades para novas investigações. Neste contexto, os resultados apresentados nos próximos capítulos buscam contribuir para o entendimento das propriedades eletroquímicas das melaninas sulfonadas, bem como explorar seu potencial para aplicação em supercapacitores e dispositivos híbridos de armazenamento de energia.

CAPÍTULO V

UM ESTUDO CRÍTICO DO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE MXENES PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Neste capítulo, é apresentado um estudo comparativo sistemático dos MXenes $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Nb_2CT_x , $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$, sintetizados por uma rota baseada em sais fluorados ($\text{HCl} + \text{LiF}$), com o objetivo de elucidar a influência da fase do MXene no comportamento eletroquímico em meio ácido (H_2SO_4). Foi realizado um estudo detalhado da janela de potencial desses materiais em eletrólito 1 M H_2SO_4 por meio de técnicas eletroquímicas complementares, evidenciando divergências frequentemente observadas na literatura. Este trabalho foi recentemente submetido para publicação no periódico *Chemistry of Materials*

5.1. MOTIVAÇÃO

Apesar do rápido crescimento da pesquisa envolvendo MXenes, a maioria dos estudos eletroquímicos concentra-se quase exclusivamente no $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. De acordo com Anasori e Gogotsi¹¹, até o ano de 2022, aproximadamente 70% de todas as publicações relacionadas a MXenes eram dedicadas ao $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, enquanto outras fases, como Ti_2CT_x , V_2CT_x , Nb_2CT_x e Mo_2CT_x , receberam atenção significativamente menor. Como consequência, ainda existem poucos estudos sistemáticos voltados à compreensão de como a fase cristalina e a estequiometria dos MXenes influenciam suas propriedades eletroquímicas. Além disso, grande parte dos trabalhos disponíveis investiga cada fase individualmente, dificultando comparações diretas entre diferentes famílias de MXenes. A ausência de estudos comparativos conduzidos sob condições experimentais equivalentes limita o estabelecimento de relações claras entre estrutura e desempenho eletroquímico, fundamentais para o desenvolvimento racional de eletrodos para armazenamento de energia.

Outro aspecto importante refere-se às rotas de síntese empregadas para obtenção desses materiais. Tradicionalmente, os MXenes são produzidos por rotas de corrosão química utilizando HF concentrado, o que levanta preocupações relacionadas à segurança, ao impacto ambiental e à variabilidade dos grupos funcionais superficiais gerados durante a síntese. Nesse cenário, rotas alternativas baseadas em sais fluorados, como o sistema LiF/HCl , têm se destacado por oferecerem condições mais brandas e maior controle sobre o processo de síntese. No entanto, estudos comparativos sistemáticos entre diferentes fases de MXenes sintetizadas exclusivamente por essa rota ainda são escassos.

Dessa forma, este capítulo apresenta um estudo comparativo sistemático dos MXenes $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Nb_2CT_x , $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ sintetizados exclusivamente pela rota LiF/HCl . São

discutidas suas características estruturais, morfológicas e eletroquímicas, com ênfase na influência da fase e da estequiometria sobre a janela de estabilidade eletroquímica, os mecanismos de armazenamento de carga e a cinética de transferência de carga em eletrólitos aquosos. Além disso, este trabalho apresenta, pela primeira vez, a obtenção do MXene Nb₄C₃T_x por uma rota de síntese livre de HF.

5.2. EXPERIMENTAL

5.2.1. MATERIAIS

As Todos os reagentes utilizados apresentavam grau analítico e foram empregados sem purificação adicional. A fase MAX Ti₃AlC₂ foi adquirida da Sigma-Aldrich, enquanto as fases MAX Nb₂AlC, Nb₄AlC₃ e V₄AlC₃ foram obtidas da Nanoschemazone. Membranas de acetato de celulose (47 mm de diâmetro e tamanho de poro de 0,45 µm) foram fornecidas pela Analítica. Fluoreto de lítio (LiF, 25,94 g mol⁻¹) e ácido sulfúrico (H₂SO₄, 85% m/m, 98,08 g mol⁻¹) foram fornecidos pela Êxodo Científica. Ácido clorídrico (HCl, 37% m/m, 36,06 g mol⁻¹) foi adquirido da NEON. A água deionizada utilizada em todas as sínteses foi obtida por meio de um sistema de purificação Milli-Q da Millipore, garantindo elevada pureza.

5.2.2. SÍNTESE DOS MXENE Ti₃C₂T_x, Nb₂CT_x, Nb₄C₃T_x E V₄C₃T_x

O MXene Ti₃C₂T_x foi sintetizado utilizando o método *minimally intensive layer delamination* (MILD), conforme previamente reportado [140,141]. Brevemente, 1 g da fase MAX Ti₃AlC₂ foi gradualmente adicionado a uma solução aquosa contendo 20 mL de HCl 9 M e 1,6 g de LiF, seguida de agitação à temperatura ambiente por 24 h. A suspensão resultante foi lavada com água de alta pureza por sucessivas etapas de centrifugação a 3500 rpm por 5 min, até que o pH atingisse aproximadamente 5. O sobrenadante contendo folhas mono ou poucas camadas de Ti₃C₂T_x foi posteriormente filtrado a vácuo utilizando uma membrana de acetato de celulose e seco sob vácuo em dessecador à temperatura ambiente para posterior utilização.

O MXene Nb₂CT_x foi sintetizado por ataque seletivo de 1 g de Nb₂AlC em sistema fechado utilizando uma solução composta por 20 mL de HCl (37% m/m) e 2 g de LiF, a 60 °C por 90 h. Os procedimentos de lavagem e filtração foram idênticos aos empregados para o Ti₃C₂T_x.

De forma semelhante, os MXenes $V_4C_3T_x$ e $Nb_4C_3T_x$ foram preparados pela corrosão seletiva de 1 g de V_4AlC_3 e 1 g de Nb_4AlC_3 , respectivamente. As fases MAX foram gradualmente adicionadas a uma solução contendo 20 mL de HCl (37% m/m) e 2 g de LiF. As suspensões foram mantidas sob agitação magnética em sistema fechado a 140 °C por 120 h. Os produtos obtidos foram lavados com água de alta pureza por sucessivas etapas de centrifugação a 3500 rpm por 5 min, até que o pH atingisse aproximadamente 5. Subsequentemente, a velocidade de centrifugação foi reduzida para 1000 rpm por 5 min, sendo então coletado o sobrenadante. A etapa final de filtração a vácuo foi realizada seguindo o mesmo procedimento empregado para as demais amostras de MXene.

5.2.3. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS

As medidas de difração de raios X (XRD) foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku D/MAX-2100/PC equipado com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e filtro de Ni para supressão da radiação K β . Os difratogramas foram obtidos em geometria de pó ($2\theta/\theta$) com velocidade de varredura de 1° min^{-1} .

As análises de espectroscopia Raman foram conduzidas utilizando um sistema i-Raman Plus BWS465-532H equipado com laser de excitação de 532 nm. Para as amostras de MXene, utilizou-se potência do laser de 10%, tempo de exposição de 30 s e 20 acumulações. Para as amostras das fases MAX, a potência do laser foi aumentada para 30%, mantendo-se inalterados os demais parâmetros de aquisição.

As análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo de alta resolução (FE-SEM) foram realizadas utilizando um microscópio FEI Helios Nanolab 600i, acoplado a um detector de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS, Oxford X-MaxN 50) para análise química elementar.

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas utilizando um espectrômetro Scienta Omicron ESCA+ equipado com analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000) e fonte de excitação Al K α ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Os dados de XPS foram analisados utilizando o software CasaXPS, empregando o pico C 1s em 284,6 eV como referência de energia de ligação. Todos os espectros foram ajustados após subtração do background utilizando o método de Shirley.

5.2.4. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em configuração de três eletrodos utilizando uma célula eletroquímica convencional. Os eletrodos de trabalho foram preparados a partir de dispersões de MXene (10 mg mL^{-1}), das quais $10 \text{ }\mu\text{L}$ foram depositados por drop-casting sobre um substrato de carbono vítreo e secos em dessecador. Uma grade de platina foi utilizada como contraeletrodo, enquanto um eletrodo de Ag/AgCl foi empregado como eletrodo de referência. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em eletrólito aquoso de H_2SO_4 1 M.

A janela operacional de potencial (OPW, do inglês *operational potential window*) foi avaliada por voltametria cíclica (CV), carga e descarga galvanostática (GCD), cronoamperometria (CA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), seguindo o procedimento reportado por Nunes et al. [142]. Antes das análises eletroquímicas, foi realizado um processo de ativação por meio da aplicação de dez ciclos voltamétricos consecutivos, visando promover adequada penetração do eletrólito na estrutura bidimensional dos eletrodos.

Para a avaliação inicial da estabilidade eletroquímica, a janela de potencial foi inicialmente definida entre $-0,3$ e $0,1 \text{ V}$, garantindo uma faixa segura de operação do eletrodo. A OPW foi então expandida gradualmente por etapas sucessivas, iniciando-se a varredura entre 0 e $0,1 \text{ V}$ e retorno a 0 V , seguida de 0 a $0,2 \text{ V}$ e retorno a 0 V , e assim sucessivamente. Procedimento análogo foi aplicado para potenciais negativos.

Para cada janela de potencial, curvas de CV foram registradas utilizando velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Subsequentemente, medidas de GCD foram realizadas em cada potencial de vértice identificado nas curvas de CV, utilizando densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$. Experimentos de CA também foram conduzidos pela aplicação de um degrau de potencial correspondente ao respectivo potencial de vértice, monitorando-se a resposta transiente de corrente por 300 s . Por fim, medidas de EIS foram realizadas em cada janela de potencial utilizando um *DC bias* constante igual ao mesmo potencial de vértice. Os espectros de EIS foram adquiridos na faixa de frequência entre 100 kHz e 10 mHz , com dez pontos por década e amplitude de perturbação senoidal de 10 mV .

Após a determinação da OPW ótima, medidas de CV foram realizadas dentro dessa faixa de potencial utilizando velocidades de varredura variando entre 1 e 100 mV s^{-1} . Medidas de

GCD também foram conduzidas dentro dos limites da OPW, utilizando densidades de corrente entre 0,5 e 2,5 A g⁻¹. Essas medidas foram utilizadas para o cálculo da capacitância específica e para investigação dos mecanismos de armazenamento de carga de cada eletrodo. Adicionalmente, a estabilidade cíclica dos eletrodos foi avaliada ao longo de 10.000 ciclos de GCD a uma densidade de corrente de 2,5 A g⁻¹.

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato Autolab PGStat 300 equipado com módulo de impedância FRA32M. A solução eletrolítica foi borbulhada com nitrogênio por 10 min imediatamente antes de cada medida. O eletrodo de trabalho e o eletrólito foram substituídos sempre que o potencial máximo aplicado excedia os limites definidos para a OPW.

5.3. RESULTADOS

5.3.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS

A Figura 24a–d apresenta a caracterização estrutural dos MXenes Ti₃C₂T_x, Nb₂CT_x, Nb₄C₃T_x e V₄C₃T_x. Os difratogramas de raios X confirmam a corrosão seletiva bem-sucedida das fases MAX e a consequente formação de estruturas multicamadas típicas de MXenes, evidenciada pelo pronunciado deslocamento do plano (002) para menores valores de 2θ [140,143,144]. Esse deslocamento está associado ao aumento do espaçamento interplanar (*d-spacing*), resultante da remoção seletiva das camadas de Al e da introdução de grupos terminais superficiais durante o processo de síntese.

Adicionalmente, observa-se uma expressiva atenuação dos picos de difração na região entre 30 e 60° em 2θ, acompanhada pelo alargamento do pico (002). Essas alterações sugerem redução do ordenamento estrutural ao longo da direção de empilhamento das lamelas, aumento da distribuição de espaçamentos interlamelares e formação de estruturas bidimensionais constituídas por poucas camadas [145,146].

O espaçamento interlamelar foi calculado a partir da posição do plano (002) utilizando a lei de Bragg [147], resultando em $d_{\text{Ti3}} = 14,4 \text{ \AA}$, $d_{\text{Nb2}} = 14,0 \text{ \AA}$, $d_{\text{Nb4}} = 20,2 \text{ \AA}$ e $d_{\text{V4}} = 15,5 \text{ \AA}$. Entre os MXenes investigados, o Nb₄C₃T_x apresenta um espaçamento interlamelar significativamente expandido, enquanto o V₄C₃T_x também exibe uma estrutura mais aberta em comparação ao Ti₃C₂T_x e ao Nb₂CT_x.

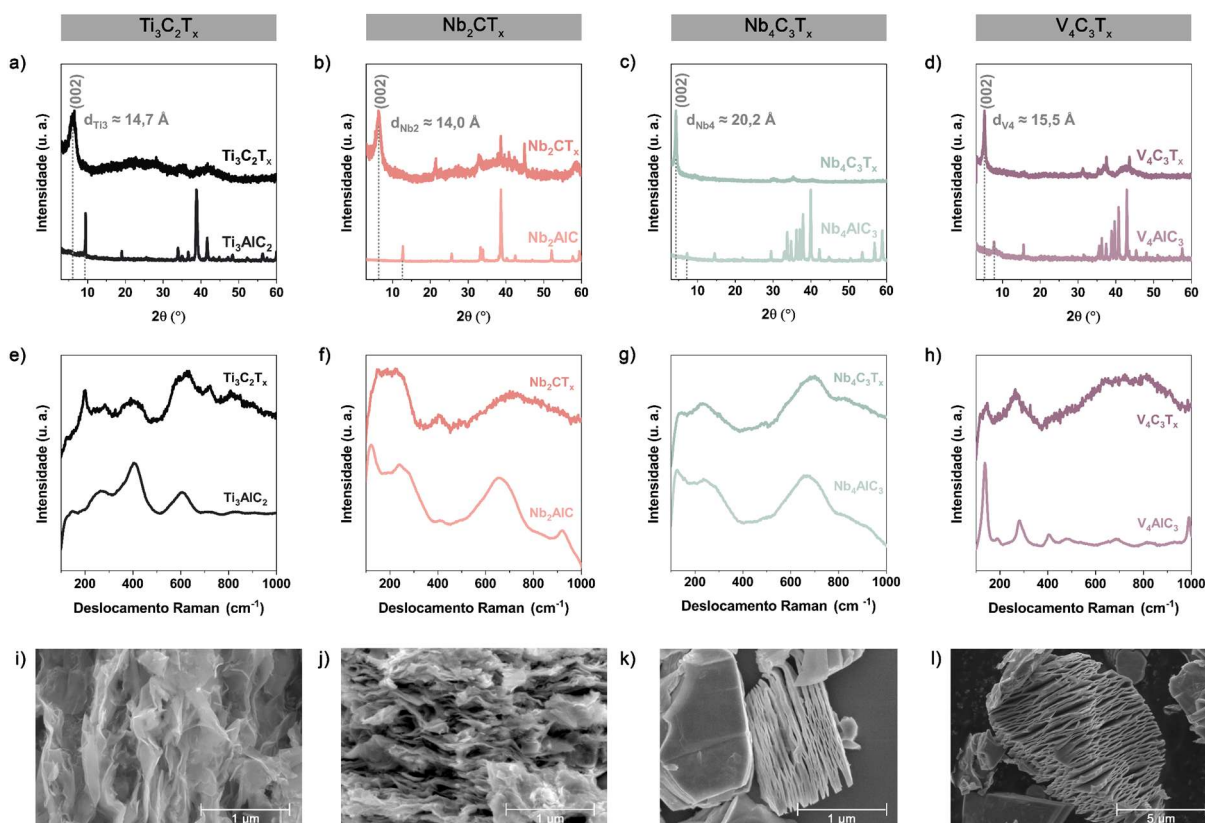


Figura 24. Caracterização estrutural e morfológica das amostras de MXene: padrões de difração de raios X (a–d), espectros Raman (e–h) e imagens de FE-SEM (i–l) de (a, e, i) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (b, f, j) Nb_2CT_x , (c, g, k) $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e (d, h, l) $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$.

Essas diferenças podem ser parcialmente racionalizadas pela evolução estrutural observada na família M_{n+1}X_n ($n = 1-3$), em que o aumento de n leva à formação de blocos de carboneto metálico mais espessos e a modificações nas interações interlamelares. Embora seja amplamente reconhecido que o espaçamento interlamelar em MXenes é fortemente influenciado por espécies intercaladas e grupos terminais superficiais [148], os resultados obtidos sugerem que características estruturais intrínsecas associadas à fase do MXene também contribuem para a expansão observada. Em particular, fases de maior ordem, como o $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$, parecem acomodar maiores distâncias interlamelares, possivelmente devido aos efeitos combinados do aumento da espessura estrutural das lamelas e da maior densidade de grupos terminais superficiais, fatores que podem intensificar a repulsão interlamelar e favorecer a incorporação de espécies residuais. Entretanto, diferenças nas condições de delaminação, como temperatura e tempo de síntese, também podem contribuir para esse comportamento, uma vez que tratamentos mais severos podem promover maior intercalação e expansão estrutural, aumentando o espaçamento interlamelar [149]. Dessa forma, as diferenças observadas

provavelmente resultam de uma combinação entre características estruturais intrínsecas e efeitos dependentes do processamento. Condições menos agressivas foram empregadas para o Nb₂CT_x a fim de minimizar processos adicionais de oxidação, considerando sua estrutura M₂C mais fina e, conseqüentemente, maior susceptibilidade à degradação estrutural sob tratamentos severos.

A espectroscopia Raman, apresentada na Figura 24e–h, confirmou adicionalmente a corrosão seletiva e a modificação estrutural dos MXenes investigados. Para o Ti₃C₂T_x, podem ser identificadas três regiões espectrais características: (i) modos de baixa frequência (< 250 cm⁻¹), associados às vibrações coletivas das folhas de MXene envolvendo átomos metálicos, carbono e grupos terminais superficiais (T_x); (ii) modos intermediários (250–500 cm⁻¹), relacionados principalmente às terminações superficiais e às vibrações metal–carbono; e (iii) modos de alta frequência, atribuídos às vibrações do carbono e aos modos de estiramento relacionados aos grupos terminais [150]. O alargamento dessas bandas reflete a desordem estrutural e a presença de grupos funcionais superficiais introduzidos durante o processo de corrosão seletiva.

No Nb₂CT_x, a vibração no plano do metal de transição origina uma banda larga entre 140 e 160 cm⁻¹, parcialmente sobreposta ao modo A_{1g} de baixa frequência [150]. O modo simétrico A_{1g} observado próximo de 240 cm⁻¹ corresponde às vibrações fora do plano dos átomos de Nb [150]. Uma banda larga na região entre 350–450 cm⁻¹ é característica de MXenes funcionalizados e envolve vibrações acopladas de todos os átomos presentes na monocamada. Adicionalmente, um modo A_{1g} de alta frequência fraco e assimétrico em aproximadamente 700 cm⁻¹ tem sido reportado como uma característica distintiva de estruturas M₂CT_x, em concordância com a simetria estrutural da fase n = 1.

Em contraste, Nb₄C₃T_x e V₄C₃T_x exibem três regiões espectrais dominadas por bandas largas e sobrepostas, decorrentes da combinação de modos vibracionais no plano e fora do plano [150]. O modo A_{1g} de baixa frequência está associado às vibrações coletivas das folhas de MXene, enquanto a banda larga entre 400–550 cm⁻¹ corresponde a vibrações fora do plano envolvendo átomos metálicos externos, átomos de carbono e grupos terminais superficiais. Por fim, o modo A_{1g} de alta frequência é majoritariamente atribuído a vibrações acopladas entre átomos metálicos e carbono, refletindo o aumento da espessura estrutural e da complexidade cristalina das fases M₄C₃ [150].

As imagens de FE-SEM (Figura 24i–l) revelam a morfologia lamelar típica dos MXenes sintetizados [151,152], apresentando características estruturais distintas dependendo da fase investigada. O $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ exibe a conhecida morfologia do tipo sanfona, caracterizada por camadas finas e delaminadas, indicativas de um ataque seletivo eficiente e expansão entre as lamelas. O Nb_2CT_x apresenta uma morfologia comparativamente mais densa e compacta, com menor separação interlamelar, sugerindo tendência ao reempilhamento. Em contraste, o $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ apresenta uma arquitetura lamelar altamente organizada, com camadas paralelas empilhadas se estendendo por distâncias micrométricas. Esse empilhamento ordenado está em concordância com o maior espaçamento interlamelar determinado por XRD, indicando que o aumento da espessura estrutural influencia tanto a periodicidade cristalográfica quanto a morfologia macroscópica. O $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$, por sua vez, apresenta domínios lamelares mais espessos e aglomerados de maiores dimensões.

Espectros *survey* de XPS foram obtidos para determinar a composição superficial global dos MXenes sintetizados, conforme apresentado na Figura 60 e Tabela 15 do Apêndice A. Os resultados confirmam a presença dos metais de transição esperados (Ti, Nb e V) [153–156], juntamente com carbono e elementos típicos de grupos terminais superficiais, como oxigênio e flúor. É importante destacar que nenhum sinal de Al foi detectado em nenhuma das amostras, indicando a remoção eficiente da camada A durante a corrosão seletiva das fases MAX e confirmando a formação bem-sucedida dos respectivos MXenes. Pequenas quantidades de cloro foram detectadas nas amostras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$, podendo ser atribuídas a espécies residuais provenientes do processo de corrosão utilizando LiF/HCl. As porcentagens atômicas relativas também revelam diferenças na química superficial entre os MXenes, particularmente no conteúdo de espécies oxigenadas, significativamente mais elevado para o $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ em comparação com as demais fases.

Os espectros de alta resolução de XPS fornecem informações detalhadas sobre a química superficial e os estados de oxidação dos MXenes (Tabelas 16-18 do Apêndice A). Em todas as amostras, a presença de componentes característicos de ligações M—C (Ti—C, Nb—C e V—C) confirma a preservação da estrutura de carboneto após a corrosão seletiva das fases MAX. Além dos sinais associados ao carboneto, também foram observadas contribuições relacionadas aos grupos terminais superficiais, incluindo espécies contendo O—, OH— e F—, típicas de MXenes produzidos por rotas de corrosão utilizando sais fluorados.

Para o $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, o espectro Ti 2p, apresentado na Figura 25a, exibe contribuições associadas às ligações Ti—C juntamente com múltiplos estados de oxidação (Ti^{2+} , Ti^{3+} e Ti^{4+}), indicando oxidação superficial parcial, ao mesmo tempo em que preserva a estrutura condutora de carboneto metálico característica dos MXenes. Esse equilíbrio entre integridade do carboneto e oxidação superficial é geralmente associado à formação de uma fina camada superficial composta por óxidos e grupos terminais, a qual não compromete completamente a rede condutora Ti—C [153,157].

Uma coexistência semelhante entre espécies de carboneto e espécies oxidadas é observada para os MXenes à base de Nb. Os espectros Nb 3d, apresentados na Figura 25b–c, exibem contribuições associadas às ligações Nb—C juntamente com espécies oxidadas, como Nb^{2+} e Nb^{4+} [156,158]. Entretanto, uma clara diferença dependente da fase é observada: o Nb_2CT_x apresenta contribuição significativamente maior de espécies relacionadas ao oxigênio, incluindo componentes de Nb_2O_5 , em comparação com o $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ (ver os espectros de alta resolução de O 1s na Figura 60 do Apêndice A). Em contraste, o $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ apresenta menor fração de espécies oxidadas de Nb, sugerindo uma superfície de carboneto comparativamente mais preservada (Tabela 17 do Apêndice A). Esse comportamento é comumente atribuído à estrutura M_2C mais fina do Nb_2CT_x , que expõe uma maior fração de sítios superficiais de Nb e, conseqüentemente, aumenta sua susceptibilidade à oxidação superficial [159,160].

No caso do $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$, o espectro V 2p, apresentado na Figura 25d, revela ligações V—C juntamente com múltiplos estados oxidados (V^{3+} , V^{4+} e V^{5+}), indicando um grau substancialmente maior de oxidação superficial em comparação aos MXenes à base de Ti e Nb. Essa observação está em concordância com o maior teor de oxigênio detectado nos espectros *survey* e reflete a conhecida susceptibilidade dos MXenes à base de vanádio à oxidação em condições ambientes (Tabela 15 e Tabela 18 do Apêndice A).

É importante destacar que a comparação entre Nb_2CT_x e $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ sugere que fatores estruturais, como a família do MXene (isto é, o valor de n) e a razão superfície/volume associada, desempenham papel relevante no processo de oxidação. Entretanto, esse argumento isoladamente não é suficiente para explicar a tendência geral observada. Notavelmente, o $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ apresenta o maior conteúdo de oxigênio entre todas as amostras, apesar de pertencer à mesma família M_4C_3 do $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$. Isso indica que a família estrutural do MXene não é o único fator determinante do comportamento de oxidação. Nesse contexto, a natureza do metal de

transição emerge como um fator determinante. A oxidação mais pronunciada observada para o $V_4C_3T_x$ pode ser atribuída à elevada oxofilicidade intrínseca do vanádio e à sua capacidade de estabilizar múltiplos estados de oxidação ($V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$) [161], resultando em uma superfície quimicamente mais diversa e rica em oxigênio. Em contraste, o nióbio tende a formar espécies de óxido mais estáveis e menos quimicamente versáteis sob condições semelhantes [162], o que pode limitar tanto a extensão da oxidação quanto a diversidade de ambientes oxigenados detectados por XPS.

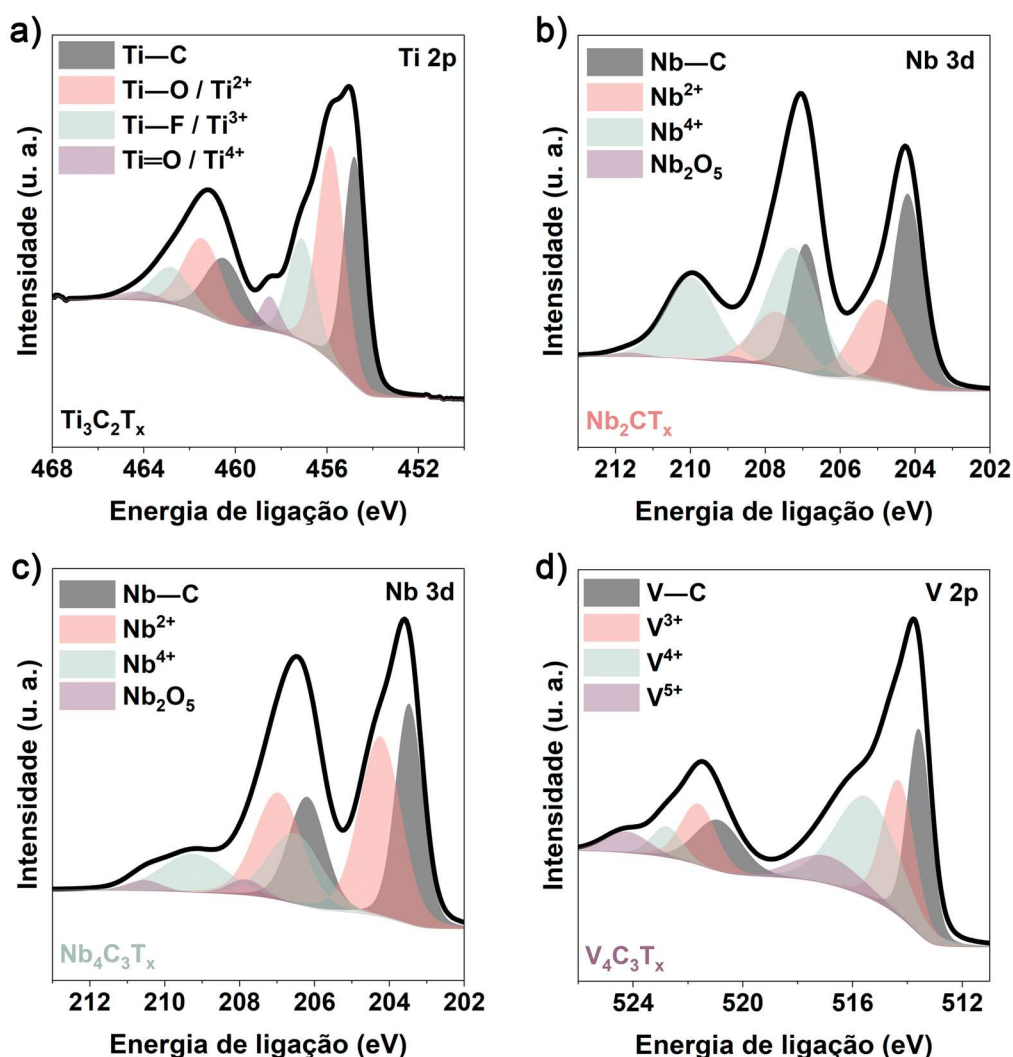


Figura 25. Espectros de XPS de alta resolução dos níveis centrais dos metais de transição em diferentes MXenes: (a) espectro Ti 2p do $Ti_3C_2T_x$, (b) espectro Nb 3d do Nb_2CT_x , (c) espectro Nb 3d do $Nb_4C_3T_x$ e (d) espectro V 2p do $V_4C_3T_x$. Dubletos com cores idênticas correspondem ao desdobramento spin-órbita, sendo os picos de menor energia de ligação atribuídos aos níveis $2p_{3/2}$ (Ti e V) ou $3d_{5/2}$ (Nb), enquanto os picos de maior energia de ligação são atribuídos aos níveis $2p_{1/2}$ ou $3d_{3/2}$, respectivamente.

5.3.2. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

O comportamento eletroquímico dos eletrodos de MXene foi investigado sistematicamente com o objetivo de elucidar a influência da composição e da química superficial nos mecanismos de armazenamento de carga. O ácido sulfúrico foi selecionado como eletrólito devido à sua elevada condutividade iônica e ao mecanismo de armazenamento de carga acoplado à inserção de prótons, amplamente reportado para MXenes [163], possibilitando transporte iônico eficiente e uma análise sensível do comportamento eletroquímico. Embora $Ti_3C_2T_x$, Nb_2CT_x e $V_4C_3T_x$ já tenham sido previamente investigados em eletrólitos ácidos [143,145,155], estudos envolvendo $Nb_4C_3T_x$ nesse tipo de meio ainda são escassos. A maioria dos trabalhos disponíveis para esse material concentra-se em sistemas alcalinos ou do tipo bateria, evidenciando a ausência de avaliações eletroquímicas sistemáticas em eletrólitos ricos em prótons.

A janela de estabilidade eletroquímica constitui um parâmetro crítico para o desempenho de supercapacitores, uma vez que determina diretamente a tensão máxima de operação e, conseqüentemente, a densidade de energia alcançável $E \propto V^2$ [19]. Em MXenes, esse parâmetro é particularmente complexo devido à coexistência de processos capacitivos e pseudocapacitivos, além da forte dependência em relação aos grupos terminais superficiais, à estrutura interlamelar e às interações com o eletrólito. Apesar de sua relevância, a janela eletroquímica frequentemente é reportada de forma inconsistente na literatura, sendo muitas vezes estimada exclusivamente por voltametria cíclica realizada em altas velocidades de varredura ($> 50 \text{ mV s}^{-1}$). Nessas condições, limitações cinéticas podem retardar o início de reações parasitas, levando à superestimação da faixa de potencial estável.

A Figura 26a–d apresenta os voltamogramas cíclicos registrados para determinação da OPW das quatro fases de MXene na região de potenciais negativos. Nesse protocolo, o potencial aplicado foi progressivamente expandido em incrementos de 0,1 V até o aparecimento de uma característica “cauda” de corrente, indicando o início da reação de evolução de hidrogênio (HER), inevitável em eletrólitos aquosos e que ocorre via redução de prótons de acordo com a equação [164]:



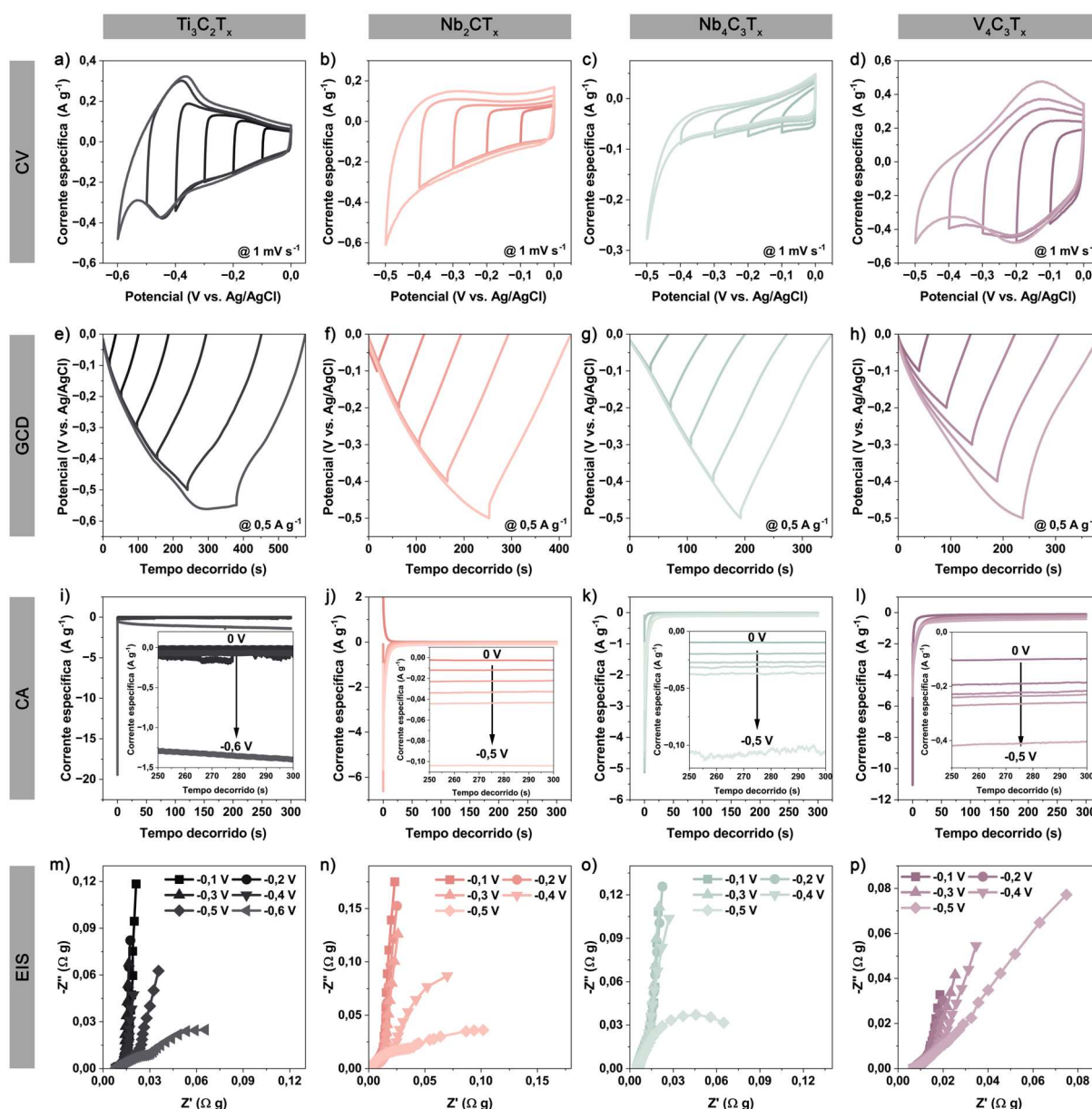


Figura 26. Avaliação da janela operacional de potencial (OPW) na região de potenciais negativos por meio de técnicas eletroquímicas complementares: voltametria cíclica (CV), carga e descarga galvanostática (GCD), cronoamperometria (CA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os painéis (a, e, i, m) correspondem ao $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (b, f, j, n) ao Nb_2CT_x , (c, g, k, o) ao $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e (d, h, l, p) ao $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. O gradiente de cores representa incrementos sucessivos de potencial de 0,1 V, em que tons mais escuros indicam potenciais mais próximos de 0 V, enquanto tons mais claros correspondem a potenciais mais negativos.

Embora velocidades de varredura mais elevadas (por exemplo, $\sim 50 \text{ mV s}^{-1}$) sejam comumente utilizadas para simular condições práticas de carga e descarga, elas podem mascarar a contribuição de processos faradaicos irreversíveis, como a HER [142]. Como a voltametria

cíclica não distingue intrinsecamente correntes capacitivas de correntes parasitas, o início da evolução de hidrogênio pode ser parcialmente ocultado, ampliando artificialmente a aparente janela de estabilidade. Para minimizar esse efeito, as medidas foram realizadas utilizando baixa velocidade de varredura (1 mV s^{-1}), permitindo identificação mais confiável do potencial de vértice. Conforme mostrado na Figura 26a–d, o início da “cauda” de corrente ocorre em aproximadamente $-0,6 \text{ V}$ para o $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e em torno de $-0,5 \text{ V}$ para Nb_2CT_x , $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$.

Entretanto, devido à forte dependência da resposta voltamétrica com a velocidade de varredura, a utilização isolada de CV não é suficiente para definir precisamente a OPW. A aparente expansão da janela de potencial ainda pode resultar da supressão cinética da redução da água, e não necessariamente de uma estabilidade eletroquímica intrínseca. Dessa forma, três técnicas complementares — GCD, CA e EIS — foram empregadas para validar o potencial operacional máximo.

Nas curvas de GCD, a OPW foi identificada monitorando o surgimento de um platô característico que se desvia do perfil aproximadamente triangular esperado para materiais capacitivos ou pseudocapacitivos [142]. O aparecimento desse platô indica o início de reações faradaicas parasitas, tipicamente acompanhadas pela diminuição da eficiência coulômbica e aumento da resistência série equivalente, ambos associados à eletrólise da água. Conforme apresentado na Figura 26e–h, esse desvio inicia-se em aproximadamente $-0,6 \text{ V}$ para o $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e em torno de $-0,5 \text{ V}$ para Nb_2CT_x , $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$, em boa concordância com os limites estimados pelas medidas de CV. A consistência entre as abordagens voltamétrica e galvanostática reforça a confiabilidade da OPW determinada.

As medidas de CA (Figura 26 i–l) forneceram um critério adicional para definição do limite de estabilidade. O potencial máximo foi definido como o maior potencial no qual não foi observada corrente parasita sustentada durante a resposta transiente [142]. Quando o potencial aplicado excedia a OPW, a magnitude da corrente aumentava abruptamente devido ao início da redução da água. Após tempos prolongados de polarização, suficientes para garantir a completa descarga do eletrodo, observou-se um aumento acentuado da corrente em regime estacionário em aproximadamente $-0,6 \text{ V}$ para o $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e $-0,5 \text{ V}$ para Nb_2CT_x , $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$, novamente em concordância com os resultados obtidos por CV e GCD. Essa convergência confirma que a menor janela de estabilidade negativa observada para os MXenes à base de Nb e V é intrínseca, e não apenas um artefato cinético.

Por fim, a EIS forneceu uma assinatura eletroquímica adicional da fronteira da OPW. Dentro da janela segura de potencial, os diagramas de Nyquist exibem uma linha quase vertical na região de baixas frequências, característica de comportamento capacitivo ou pseudocapacitivo [142]. Entretanto, quando o potencial DC aplicado excede o limite de estabilidade, a resposta de impedância passa a apresentar um segundo semicírculo em baixas frequências, refletindo a ativação de processos de transferência de carga associados à eletrólise da água. Conforme mostrado na Figura 26m–p, o surgimento desse semicírculo adicional ocorre em aproximadamente $-0,6$ V para o $Ti_3C_2T_x$ e $-0,5$ V para $Nb_4C_3T_x$ e $V_4C_3T_x$, em concordância com as demais técnicas. Curiosamente, para o Nb_2CT_x , o segundo semicírculo aparece já em $-0,4$ V, aparentemente contradizendo os resultados de CV, GCD e CA. Embora a origem desse comportamento ainda não esteja completamente esclarecida, ele pode estar relacionado à maior sensibilidade interfacial das medidas de impedância, a fenômenos locais de oxidação/redução superficial sob polarização prolongada, ou ainda a instabilidades sutis específicas da fase Nb_2C .

O mesmo conjunto de experimentos foi realizado na região de potenciais positivos, e os resultados correspondentes são apresentados na Figura 27. As análises indicam que o início da reação de evolução de oxigênio (OER) ocorre em aproximadamente $0,3$ V para o $Ti_3C_2T_x$, $0,2$ V para o Nb_2CT_x e $0,4$ V para o $Nb_4C_3T_x$ e $V_4C_3T_x$, correspondendo à oxidação da água de acordo com a equação [164]:



Nessa faixa de potencial, a única discrepância perceptível foi observada na curva de CV do $Nb_4C_3T_x$, a qual sugere o início da eletrólise em torno de $0,3$ V. Entretanto, considerando as limitações intrínsecas da voltametria cíclica para definição precisa da OPW, particularmente sua dependência da velocidade de varredura e a convolução entre correntes capacitivas e faradaicas, é razoável assumir que o valor mais representativo seja $0,4$ V, conforme consistentemente indicado pelas medidas de GCD, CA e EIS.

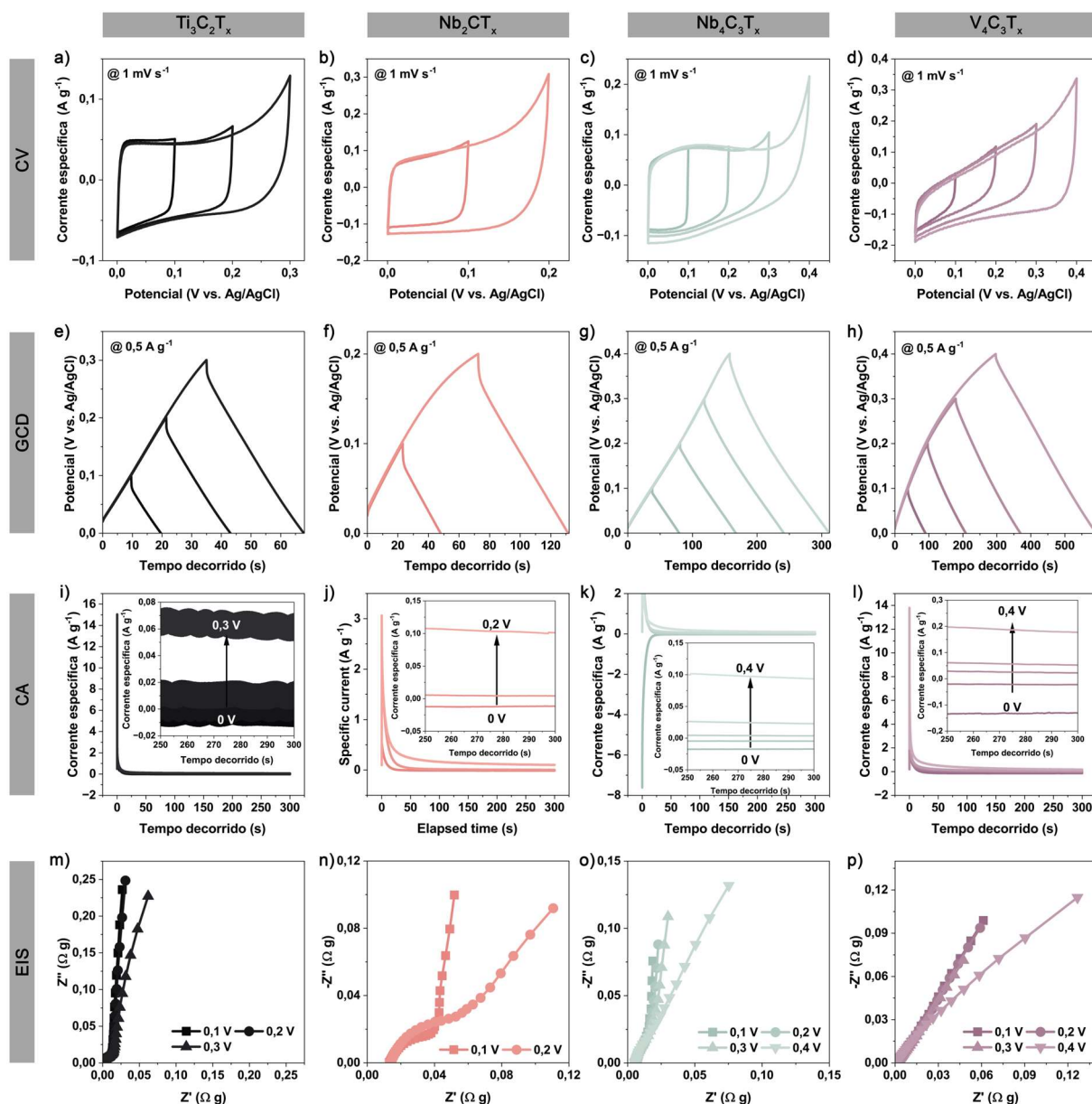


Figura 27. Avaliação da OPW na região de potenciais positivos por meio de técnicas eletroquímicas complementares: CV, GCD, CA e EIS. Os painéis (a, e, i, m) correspondem ao $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (b, f, j, n) ao Nb_2CT_x , (c, g, k, o) ao $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e (d, h, l, p) ao $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. O gradiente de cores representa incrementos sucessivos de potencial de 0,1 V, em que tons mais escuros indicam potenciais mais próximos de 0 V, enquanto tons mais claros correspondem a potenciais mais positivos.

A janela de estabilidade eletroquímica dos MXenes investigados é governada por mecanismos distintos nas regiões de potenciais negativos e positivos, ambos fortemente influenciados pela química superficial e pelas características estruturais dos materiais. Na região negativa, o limite de estabilidade é determinado pelo início da HER, intimamente relacionado à adsorção de prótons na superfície do eletrodo, conforme amplamente descrito por

modelos de energia de adsorção de hidrogênio [165]. Os resultados de XPS indicam que Nb_2CT_x e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ apresentam maior grau de oxidação superficial entre os MXenes estudados, levando a uma maior abundância de grupos terminais contendo oxigênio. Esses grupos superficiais são conhecidos por modular a adsorção de prótons dependendo de sua natureza química e ambiente local [166]. Esse efeito pode favorecer a adsorção de hidrogênio e acelerar a cinética da HER, resultando em uma janela de potencial negativa mais estreita. Embora o $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ apresente conteúdo de oxigênio comparativamente menor, seu maior espaçamento interlamelar pode facilitar a penetração do eletrólito e o acesso a sítios eletroquimicamente ativos, promovendo de maneira semelhante a HER em potenciais menos negativos.

Em contraste, o limite de estabilidade positiva é governado pelo início de processos oxidativos, incluindo tanto a OER quanto a oxidação superficial do próprio MXene. Nesse caso, $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ apresentam uma janela de potencial positiva mais ampla, possivelmente associada às suas estruturas M_4C_3 mais espessas, que conferem maior resistência à oxidação. Por outro lado, o Nb_2CT_x apresenta início mais precoce de processos oxidativos, provavelmente devido à sua estrutura mais fina e à menor estabilidade sob condições anódicas [159,160]. Em conjunto, esses resultados demonstram que a janela de estabilidade eletroquímica em MXenes emerge da interação entre adsorção de prótons, transporte iônico e resistência à oxidação, fatores intrinsecamente relacionados aos grupos terminais superficiais e à arquitetura interlamelar.

A Figura 28 apresenta uma avaliação comparativa do comportamento eletroquímico das quatro fases de MXene. As curvas de CV mostradas na Figura 28a–d exibem formatos não retangulares, confirmando a contribuição de processos pseudocapacitivos em todos os eletrodos [48,167]. Com base na área integrada dos voltamogramas, o $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ apresenta o maior armazenamento de carga na região de potenciais negativos, enquanto o $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ exibe resposta superior na região positiva. Esse comportamento assimétrico reflete a atividade redox dependente da fase e os limites de estabilidade previamente determinados.

Na região de potenciais positivos, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e Nb_2CT_x apresentam perfis mais próximos de uma resposta capacitiva ideal [19], exibindo apenas pequenos desvios da simetria retangular. Em contraste, $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ apresentam bandas anódicas largas centradas em potenciais positivos, sugerindo atividade redox superficial adicional envolvendo os centros metálicos de transição sob polarização oxidativa. A natureza larga dessas bandas, em vez de picos agudos

típicos de materiais do tipo bateria, indica que o armazenamento de carga permanece predominantemente controlado por processos superficiais [48,167]. Entretanto, a contribuição redox mais pronunciada observada para as fases M_4C_3 evidencia diferenças significativas no balanço entre contribuições eletrostáticas e faradaicas entre as estruturas investigadas.

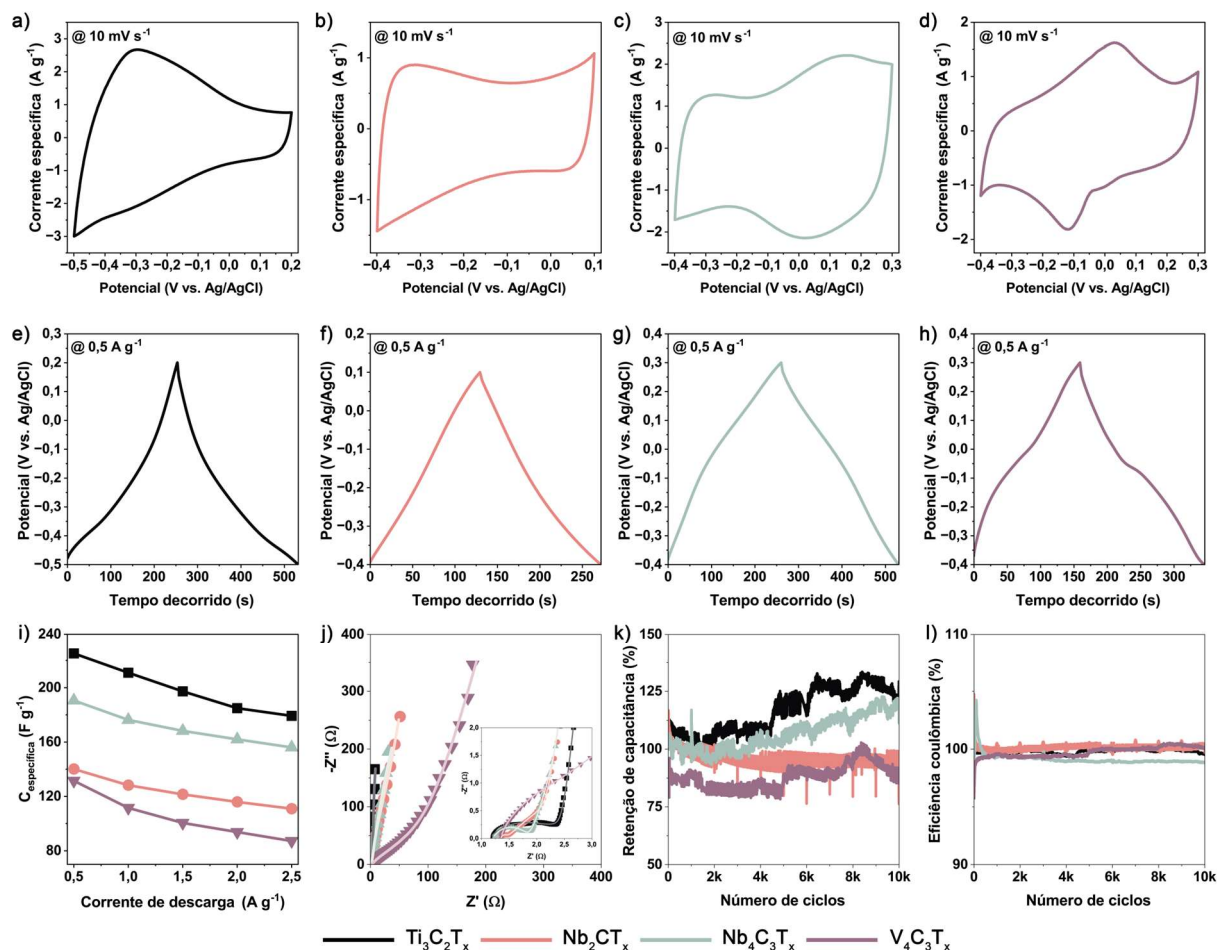
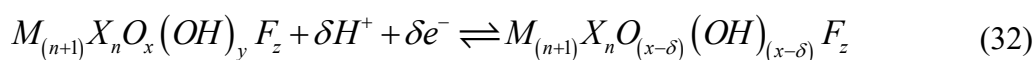


Figura 28. Avaliação eletroquímica dos eletrodos de $Ti_3C_2T_x$, Nb_2CT_x , $Nb_4C_3T_x$ e $V_4C_3T_x$ em configuração de três eletrodos. (a–d) Curvas de CV registradas a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . (e–h) Perfis de GCD obtidos a uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$. (i) Capacitância específica em função da densidade de corrente de descarga. (j) Espectros de EIS. (k) Retenção de capacitância durante ciclagem de longa duração. (l) Eficiência coulômbica em função do número de ciclos.

Nesse contexto, o mecanismo de armazenamento de carga em MXenes pode ser descrito principalmente como um processo de transferência de elétrons acoplado à inserção de prótons, envolvendo grupos terminais superficiais, particularmente a conversão reversível entre grupos $—O$ e $—OH$, conforme expresso pela equação [78]:



Entretanto, para o $V_4C_3T_x$, a presença de múltiplos estados de oxidação acessíveis do vanádio sugere que contribuições faradaicas adicionais associadas às transições redox do V podem coexistir com o mecanismo governado pelos grupos terminais superficiais, resultando em um comportamento de armazenamento de carga mais complexo.

A natureza pseudocapacitiva dos eletrodos é adicionalmente evidenciada pelos perfis de GCD quase simétricos apresentados na Figura 28e–h, os quais desviam apenas levemente do formato triangular ideal, sem apresentar platôs pronunciados típicos de materiais do tipo bateria [48,167]. A partir dessas curvas, os valores de capacitância específica foram calculados e apresentados na Figura 28i. Em uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$, as fases seguem a tendência: $Ti_3C_2T_x$ ($225,3 \text{ F g}^{-1}$) > $Nb_4C_3T_x$ ($190,6 \text{ F g}^{-1}$) > Nb_2CT_x ($140,1 \text{ F g}^{-1}$) > $V_4C_3T_x$ ($131,5 \text{ F g}^{-1}$). Embora diferenças na capacitância absoluta sejam evidentes, todos os materiais apresentam capacidade de taxa comparável, mantendo retenção significativa de capacitância mesmo em densidades de corrente mais elevadas. Isso indica que os processos de armazenamento de carga permanecem predominantemente controlados pela superfície, com limitações difusionais reduzidas dentro da faixa de corrente investigada [48,167]. As curvas de CV registradas em velocidades de varredura entre 1 e 100 mV s^{-1} e as curvas de GCD medidas em densidades de corrente entre $0,5$ e $2,5 \text{ A g}^{-1}$ são apresentadas na Figura 61 do Apêndice A.

À primeira vista, o $V_4C_3T_x$ aparenta apresentar maiores tempos de carga e descarga em comparação ao Nb_2CT_x , o que poderia sugerir capacitância superior. Entretanto, essa aparente vantagem decorre da maior janela operacional de potencial do $V_4C_3T_x$. Como a capacitância é calculada normalizando o tempo de descarga em relação tanto à corrente aplicada quanto à janela de potencial [19], o Nb_2CT_x apresenta, ao final, maior capacitância intrínseca quando corrigido em função de sua OPW mais estreita.

É importante destacar que, embora o Nb_2CT_x apresente maior capacitância gravimétrica sob condições idênticas de densidade de corrente, a janela de potencial mais ampla do $V_4C_3T_x$ pode compensar sua menor capacitância em termos de desempenho prático do dispositivo. Como a densidade de energia escala com o quadrado da tensão operacional $E \propto V^2$, MXenes com capacitância moderadamente inferior, mas com janelas de estabilidade eletroquímica mais

amplas, podem potencialmente fornecer maiores densidades de energia em configurações de célula completa.

Os resultados de EIS são apresentados na Figura 28j. A resposta de impedância foi analisada utilizando um circuito de Randles modificado (Figura 29) [69], permitindo desacoplar os processos interfaciais de transferência de carga dos processos de difusão iônica no interior da estrutura do eletrodo. Os parâmetros extraídos dos ajustes (Tabela 1) fornecem informações adicionais sobre o comportamento eletroquímico subjacente, revelando diferenças marcantes tanto na cinética interfacial quanto no transporte iônico entre os MXenes investigados. Os espectros de impedância foram ajustados utilizando o software ZView, e a qualidade dos ajustes é confirmada por valores de χ^2 da ordem de 10^{-4} , indicando excelente concordância entre os dados experimentais e simulados.

O circuito equivalente consiste em duas constantes de tempo, representadas por dois ramos em paralelo conectados em série com uma resistência série equivalente. A ESR é atribuída principalmente à resistência iônica do eletrólito e é determinada a partir da interseção em alta frequência do diagrama de Nyquist com o eixo real (Z') [19]. Conforme apresentado na Tabela 1, os valores de ESR permanecem praticamente constantes para todas as amostras (1,14–1,36 Ω), sugerindo condutividade eletrolítica semelhante e contato comparável entre eletrodo e eletrólito.

A região de altas frequências é descrita por uma combinação em paralelo entre um elemento de fase constante (CPE_1) e uma resistência de transferência de carga (R_{ct}), seguida por um elemento de Warburg de comprimento finito (W), responsável por representar a difusão iônica. Esse ramo se assemelha ao circuito clássico de Randles, no qual o CPE_1 substitui o capacitor ideal de dupla camada para considerar o comportamento interfacial não ideal. Segundo Klem et al. [168], o CPE pode ser interpretado como resultante de uma distribuição de tempos de relaxação associada a heterogeneidades superficiais, como rugosidade, espessura não uniforme do filme e variações espaciais da atividade eletroquímica. De forma semelhante, Sun and Chen [169] atribuem a resposta do CPE aos desvios da capacitância ideal de dupla camada causados por efeitos dispersivos. A impedância do CPE é descrita pela equação [170]:

$$Z = 1 / \left[Q(j\omega)^n \right] \quad 33$$

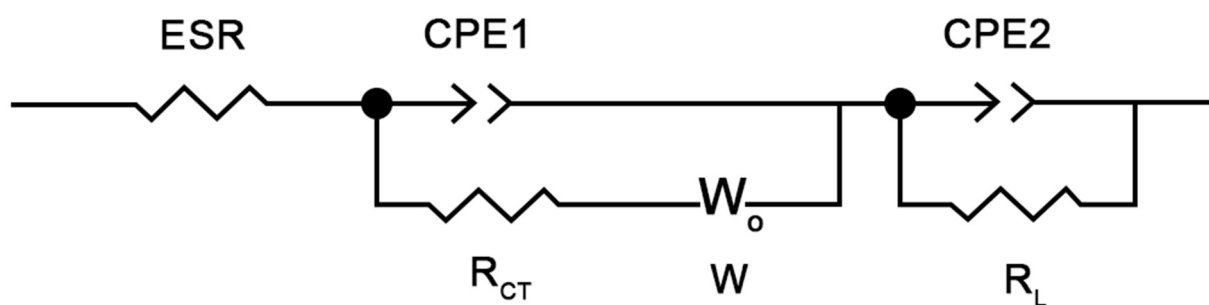


Figura 29. Circuito equivalente de Randles adaptado utilizado para o ajuste dos dados de EIS das diferentes amostras de MXene.

Tabela 1. Valores dos elementos elétricos ajustados extraídos da modelagem do circuito equivalente dos dados de EIS utilizando o software ZView.

	Ti ₃ C ₂ T _x	Nb ₂ CT _x	Nb ₄ C ₃ T _x	V ₄ C ₃ T _x
ESR (Ω)	1,14	1,36	1,20	1,33
Q₁ (×10⁻³ Ω⁻¹ sⁿ)	7,9	1,1 × 10 ⁻²	1,1	8,8 × 10 ⁻²
n₁	0,55	1,18	0,71	0,93
R_{ct} (Ω)	1,2	0,10	0,62	0,72
W-R (Ω s^{-1/2})	0,60	2,11	1,20	26,35
W-T (×10⁻² s)	4,71	8,48	54,15	74,45
W-P	0,43	0,46	0,47	0,42
Q₂ (×10⁻² Ω⁻¹ sⁿ)	29,05	71,70	7,22	1,00
n₂	1,17	1,14	0,92	0,57
R_L (Ω)	866	13,17	2869	102,4
χ² (×10⁻⁴)	7,6	3,1	8,5	1,8

O expoente n reflete o grau de desvio em relação ao comportamento capacitivo ideal. Quando $n = 1$, o CPE comporta-se como um capacitor ideal, enquanto $n = 0$ corresponde a um comportamento puramente resistivo; já $n = 0.5$ é característico de uma resposta controlada por difusão do tipo Warburg. Nesse contexto, os valores relativamente baixos de n_1 observados para Ti₃C₂T_x (0,55) e Nb₄C₃T_x (0,71) indicam significativa heterogeneidade interfacial e uma ampla distribuição de tempos de relaxação. Em contraste, Nb₂CT_x ($n_1 \approx 1,18$) e V₄C₃T_x ($n_1 = 0,93$) exibem uma resposta capacitiva próxima da ideal, sugerindo uma interface eletrodo/eletrólito mais homogênea. Esse comportamento é consistente com o maior grau de grupos terminais oxigenados indicado pelos resultados de XPS, os quais provavelmente

promovem melhor molhabilidade e uma distribuição mais uniforme de sítios eletroquimicamente ativos.

Outro parâmetro importante para a caracterização de sistemas eletroquímicos é o valor de R_{ct} , obtido a partir do diâmetro do semicírculo na região de altas frequências [19]. Esse parâmetro representa a resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Observa-se, por meio da Tabela 1, que o Nb_2CT_x apresenta um valor de R_{ct} significativamente menor ($\sim 0,1 \Omega$) em comparação às demais composições, indicando transferência de carga altamente eficiente na interface eletrodo/eletrólito. Esse comportamento pode estar associado à química superficial do Nb_2CT_x , particularmente à presença de grupos terminais contendo oxigênio (por exemplo, $-O/-OH$), os quais podem favorecer a transferência interfacial de carga por meio do aumento da adsorção de prótons e de processos de transferência de elétrons acoplados à inserção de prótons. Notavelmente, isso ocorre apesar do seu espaçamento interlamelar relativamente menor, sugerindo que a resistência de transferência de carga é governada principalmente pela cinética interfacial, e não pela difusão iônica no interior da estrutura lamelar.

Em contraste, o $Ti_3C_2T_x$ apresenta o maior valor de R_{ct} ($\sim 1,2 \Omega$), sugerindo cinética interfacial comparativamente mais lenta. Entretanto, esse comportamento não se traduz em desempenho eletroquímico inferior. Pelo contrário, o $Ti_3C_2T_x$ exibe elevada capacitância, indicando que o armazenamento de carga nesse material é predominantemente governado por processos controlados pela superfície, menos dependentes da cinética faradaica de transferência de carga, reduzindo assim o impacto do R_{ct} sobre o desempenho global. Já $Nb_4C_3T_x$ e $V_4C_3T_x$ apresentam valores intermediários de R_{ct} ($\sim 0,62$ e $\sim 0,72 \Omega$, respectivamente), refletindo um balanço entre processos interfaciais de transferência de carga e processos associados ao volume do material.

O elemento de Warburg (W) representa os processos de difusão iônica no interior do eletrodo em frequências intermediárias e baixas [19]. Neste trabalho, os espectros de impedância foram ajustados utilizando um elemento de Warburg de espaço finito (*Finite Space Warburg*, FSW) com condições de contorno transmissivas, comumente denominado Warburg-aberto (*Warburg-open*, W_o). A impedância correspondente (Z_{FSW}) é descrita pela equação:

$$Z = \left\{ R \cdot \coth \left([T \cdot j\omega] \right)^P \right\} / \left[(T \cdot j\omega)^P \right] \quad 34$$

onde P é um expoente adimensional relacionado ao comportamento difusional, R é o coeficiente de Warburg ($\Omega \text{ s}^{-1/2}$) e T é o tempo característico de difusão (s), definido pela equação:

$$T = l^2 / D \quad 35$$

onde l é o comprimento efetivo de difusão (cm) e D é o coeficiente de difusão iônica ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Conforme apresentado na Tabela 1, todas as amostras exibem valores de P próximos de 0,5, indicando que o transporte iônico é predominantemente governado por difusão semi-infinita, com pequenos desvios em relação ao comportamento Fickiano ideal [171]. Tais desvios podem estar associados a heterogeneidades estruturais, caminhos difusionais tortuosos ou a uma distribuição de comprimentos de difusão no interior do eletrodo.

Uma distinção mais pronunciada entre as amostras é observada no parâmetro T . $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e Nb_2CT_x apresentam tempos de difusão relativamente curtos (da ordem de 10^{-2} s), enquanto $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ exibem valores de T significativamente maiores, indicando transporte iônico mais lento no interior do eletrodo. Esse resultado sugere que, para MXenes com maiores razões metal/carbono, o transporte iônico passa a ser cada vez mais governado por processos volumétricos, incluindo difusão interlamelar e transporte no estado sólido através da estrutura do eletrodo [19]. $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ apresentam contribuições mais pronunciadas controladas por difusão (conforme indicado pela análise de Dunn discutida adiante), corroborando a interpretação de que o transporte iônico no volume do material representa um fator limitante importante nesses sistemas.

Por fim, o $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ apresenta as limitações difusionais mais pronunciadas entre as amostras estudadas, conforme evidenciado por sua elevada resistência de Warburg ($26,35 \Omega \text{ s}^{-1/2}$) e elevado valor de T (74,45 s). Por outro lado, quando os parâmetros de Warburg e os valores de R_{ct} são analisados conjuntamente, emerge uma distinção clara: Nb_2CT_x ($R \approx 2,11 \Omega \text{ s}^{-1/2}$; $T \approx 8,48 \times 10^{-2}$ s) apresenta cinética interfacial rápida, mas parcialmente limitada pela difusão iônica, enquanto $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($R \approx 0,60 \Omega \text{ s}^{-1/2}$; $T \approx 4,71 \times 10^{-2}$ s) exibe transferência de carga comparativamente mais lenta, porém transporte iônico mais eficiente.

O par CPE_2-R_L em baixas frequências é comumente associado aos processos de transporte iônico e armazenamento de carga que ocorrem nas regiões internas do eletrodo, particularmente em estruturas porosas ou lamelares nas quais se espera a presença de cinéticas distribuídas [145,168]. Nesse contexto, Q_2 reflete a extensão da carga armazenada nessas regiões, n_2 indica o grau de idealidade ou homogeneidade do processo, e R_L representa a resistência ao transporte iônico no interior do eletrodo. O Nb_2CT_x apresenta o maior valor de Q_2 ($71,70 \times 10^{-2} \Omega^{-1} s^n$), um valor de n_2 próximo da unidade (1,14) e o menor R_L (13,17 Ω), indicando acessibilidade iônica eficiente e relativamente homogênea, com mínima resistência interna. Em contraste, o $Nb_4C_3T_x$ apresenta valor muito menor de Q_2 ($7,22 \times 10^{-2} \Omega^{-1} s^n$) e R_L significativamente elevado (2869 Ω), sugerindo que o transporte iônico no interior do eletrodo é fortemente dificultado, apesar da potencial disponibilidade de espaço interlamelar. O $V_4C_3T_x$ apresenta o menor valor de Q_2 ($1,00 \times 10^{-2} \Omega^{-1} s^n$) e um valor de n_2 significativamente reduzido (0,57), indicando uma resposta altamente heterogênea e uma ampla distribuição de tempos de relaxação, consistente com armazenamento de carga menos eficiente e mais limitado por difusão. O $Ti_3C_2T_x$ apresenta comportamento intermediário, com Q_2 moderado ($29,05 \times 10^{-2} \Omega^{-1} s^n$), n_2 próximo do ideal (1,17) e R_L relativamente elevado (866 Ω), sugerindo armazenamento de carga razoável acompanhado de resistência interna significativa.

O tempo de relaxação (τ_0), derivado da frequência característica da resposta de impedância, fornece informações adicionais sobre o comportamento dinâmico dos MXenes investigados. Conforme mostrado na Figura 62 do Apêndice A, o Nb_2CT_x apresenta o menor tempo de relaxação (0,7 s), indicando a resposta eletroquímica mais rápida entre os materiais estudados. Esse comportamento está em concordância com sua baixíssima resistência de transferência de carga, confirmando que a cinética interfacial é altamente favorável. Em contraste, o $Ti_3C_2T_x$ apresenta maior tempo de relaxação (1,6 s), apesar de sua baixa resistência difusional. Isso sugere que sua resposta não é limitada pelo transporte iônico, mas sim pela heterogeneidade interfacial, conforme refletido pelo baixo valor de n_1 . O $Nb_4C_3T_x$ apresenta tempo de relaxação intermediário (1,0 s), consistente com o equilíbrio entre contribuições difusionais e de transferência de carga, bem como com seu comportamento misto capacitivo/controlado por difusão. Um comportamento bastante distinto é observado para o $V_4C_3T_x$, que apresenta tempo de relaxação significativamente maior que as demais fases (76,9 s), indicando dinâmica eletroquímica lenta. Esse resultado está em excelente concordância com sua elevada resistência de Warburg, confirmando que a difusão iônica constitui o principal fator

limitante nesse sistema. Notavelmente, apesar de apresentar resposta interfacial próxima da ideal ($n_1 \approx 0,93$), o transporte iônico deficiente limita severamente sua capacidade de resposta em altas taxas.

De maneira geral, os resultados de EIS indicam que o comportamento de armazenamento de carga dos MXenes é fortemente dependente da frequência, refletindo a transição entre processos interfaciais em altas frequências e processos progressivamente mais lentos e distribuídos de transporte e armazenamento iônico no interior do eletrodo em baixas frequências.

Os resultados de estabilidade cíclica, apresentados na Figura 28k, evidenciam ainda mais os distintos comportamentos eletroquímicos dos MXenes investigados. O $Ti_3C_2T_x$ exibe um aumento gradual na retenção de capacitância, atingindo valores superiores a 130% após ciclagem prolongada. Esse comportamento indica um processo progressivo de ativação eletroquímica, provavelmente associado à melhora da penetração do eletrólito e à exposição gradual de sítios eletroativos adicionais [172]. Em números elevados de ciclos, a capacitância apresenta leve estabilização, sugerindo que o sistema se aproxima de um estado eletroquímico estacionário.

Em contraste, o $Nb_4C_3T_x$ apresenta uma diminuição inicial da capacitância, seguida por um aumento contínuo até aproximadamente 120%, sugerindo um processo de ativação retardado. Esse comportamento é consistente com um transporte iônico limitado por difusão no interior do eletrodo, conforme indicado pelos seus elevados valores de R_L e T , exigindo ciclagem prolongada para promover o acesso progressivo às regiões ativas internas. O Nb_2CT_x , por outro lado, apresenta diminuição gradual da retenção de capacitância ao longo da ciclagem, estabilizando-se em torno de ~90%. Já o $V_4C_3T_x$ apresenta comportamento não monotônico, com diminuição inicial, recuperação parcial e subseqüentes flutuações, indicando uma competição entre processos de ativação e degradação.

A eficiência coulômbica (CE), apresentada na Figura 28l, de todos os eletrodos de MXene permanece próxima de 100% durante todo o teste de ciclagem, indicando processos de armazenamento de carga altamente reversíveis e reações parasitas mínimas [19]. Após um período inicial de estabilização, todas as amostras exibem valores de CE praticamente constantes, independentemente de seus distintos comportamentos de retenção de capacitância.

Esse resultado é particularmente relevante para $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$, nos quais o aumento de capacitância observado durante a ciclagem não é acompanhado por perdas de eficiência, confirmando que os processos de ativação são reversíveis e não envolvem reações paralelas significativas [142].

Para investigar mais detalhadamente o mecanismo de armazenamento de carga nos MXenes, a Figura 30a apresenta as contribuições relativas dos processos capacitivos e controlados por difusão em função da velocidade de varredura, determinadas de acordo com o método de Dunn. Observa-se uma clara dependência do mecanismo de armazenamento em relação à velocidade de varredura para todas as fases de MXene. Em baixas velocidades de varredura ($1\text{--}5\text{ mV s}^{-1}$), as contribuições controladas por difusão tornam-se mais significativas. À medida que a velocidade de varredura aumenta, a fração capacitiva passa a predominar progressivamente, aproximando-se de quase 100% em altas velocidades de varredura ($\geq 50\text{ mV s}^{-1}$).

Esse comportamento confirma que o armazenamento de carga em todos os MXenes investigados torna-se predominantemente controlado pela superfície sob condições de polarização rápida [173]. Tal resposta é característica de materiais pseudocapacitivos com elevada condutividade eletrônica e sítios ativos acessíveis, nos quais a adsorção iônica e as reações redox superficiais ocorrem rapidamente, sem serem limitadas por difusão de longa distância.

Em uma velocidade de varredura representativa de 10 mV s^{-1} (Figura 30b–e), as contribuições capacitivas foram quantificadas em 94% para $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 94% para Nb_2CT_x , 91% para $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e 85% para $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. Os gráficos correspondentes mostram que a corrente capacitiva se sobrepõe fortemente à corrente total medida ao longo da maior parte da janela de potencial, particularmente para $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ e Nb_2CT_x . Isso indica que, mesmo quando são observados perfis de CV não retangulares, a contribuição dominante decorre de processos rápidos controlados pela superfície, em vez de processos de inserção limitados por difusão [19].

Para $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e, especialmente, $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$, o desvio entre a corrente total e a corrente capacitiva torna-se mais pronunciado, consistente com maior inserção iônica no espaço interlamelar. É importante destacar que esses resultados não podem ser explicados apenas pela química superficial. Embora o $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ apresente maior grau de oxidação, conforme evidenciado

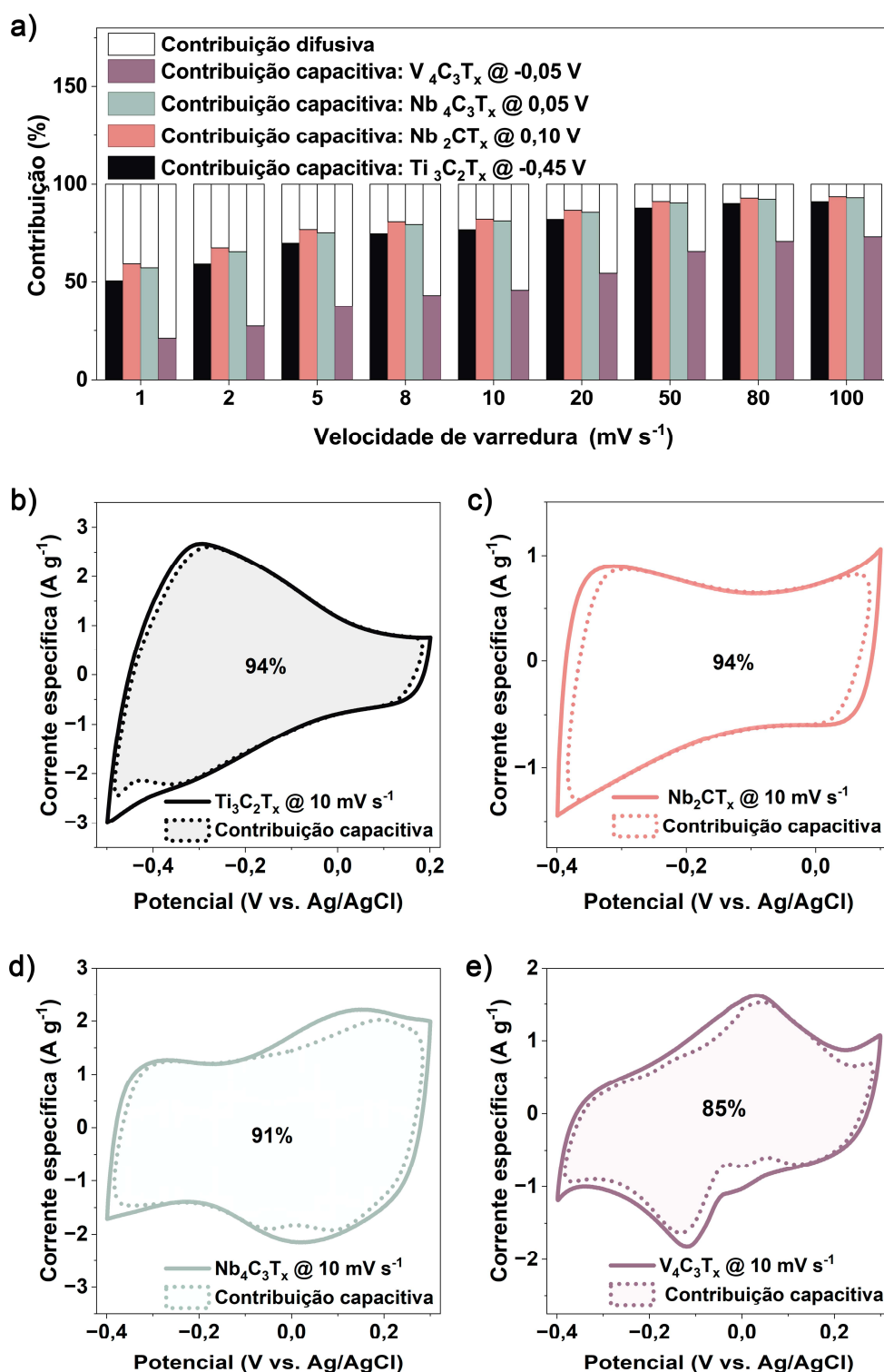


Figura 30. (a) Contribuições relativas dos processos capacitivos e controlados por difusão em função da velocidade de varredura e (b–e) contribuição capacitiva para o armazenamento de carga a 10 mV s⁻¹ para cada fase de MXene, quantificada pelo método de Dunn.

por XPS, a maior contribuição controlada por difusão sugere que grupos terminais oxigenados (—O/—OH) podem favorecer processos de intercalação iônica [174]. Em contraste, o Nb_2CT_x permanece predominantemente capacitivo, apesar da presença de espécies oxidadas, indicando que limitações estruturais inerentes à fase M_2C restringem o armazenamento de carga governado por difusão. Assim, a fase cristalográfica aparenta desempenhar um papel importante: estruturas M_4C_3 , devido à sua configuração multicamada mais espessa e ao potencialmente maior espaçamento interlamelar, tendem a favorecer processos assistidos por difusão, enquanto as fases M_2C aparentam ser mais dominadas por processos superficiais.

Para consolidar ainda mais a discussão sobre o comportamento eletroquímico dos MXenes, a Tabela 2 apresenta uma visão comparativa da OPW, capacitância específica e estabilidade cíclica reportadas na literatura. Essa análise permite uma avaliação mais consistente dos parâmetros que governam o desempenho eletroquímico desses materiais.

Uma primeira observação importante é a significativa variabilidade da OPW reportada para sistemas semelhantes, particularmente para o $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ em 1 M H_2SO_4 . Mesmo quando a mesma rota de ataque químico (HCl/LiF) é empregada, a OPW varia de $-0,3$ – $0,3$ V até intervalos tão amplos quanto $-0,6$ – $0,3$ V. Em muitos casos, entretanto, a metodologia utilizada para definir essa janela não é especificada, introduzindo considerável incerteza. Considerando que a OPW determina a região acessível para armazenamento de carga, sua definição arbitrária pode levar a superestimações significativas dos valores de capacitância. Em contraste, o presente trabalho adota uma abordagem baseada em múltiplas técnicas (CV, GCD, CA e EIS), proporcionando uma determinação mais robusta e reproduzível da OPW.

Além dos efeitos relacionados ao processamento, diferenças composicionais desempenham um papel decisivo. O $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$, por exemplo, apresenta limites de potencial negativos mais amplos em eletrólitos à base de sulfato, atingindo valores tão baixos quanto $-0,8$ V. Apesar desse comportamento promissor, a literatura disponível permanece limitada a estratégias de ataque químico utilizando HF e etapas subsequentes de delaminação. Até onde se sabe, a utilização da rota mais branda baseada em HCl/LiF ainda não havia sido reportada para essa fase, e sua resposta eletroquímica em meio ácido, particularmente em H_2SO_4 , permanecia inexplorada.

Nesse contexto, os resultados apresentados neste trabalho representam um avanço significativo, demonstrando pela primeira vez o desempenho eletroquímico do $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ sintetizado via HCl/LiF em 1 M H_2SO_4 . O material apresenta uma OPW bem definida ($-0,4$ a $0,3$ V), capacitância competitiva ($190,6 \text{ F g}^{-1}$) e estabilidade cíclica estável, expandindo assim o panorama eletroquímico desse MXene. Esses resultados evidenciam a versatilidade da estratégia de ataque químico HCl/LiF e demonstram que o $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ pode operar de maneira confiável em condições ácidas, desafiando as limitações implícitas sugeridas por estudos anteriores restritos a eletrólitos sulfato neutros.

A comparação entre os dados da literatura e os resultados obtidos neste trabalho também revela uma tendência clara: valores mais elevados de capacitância estão frequentemente associados a OPWs mal definidas ou determinadas com base em apenas uma única técnica eletroquímica. Em contraste, os MXenes investigados neste estudo apresentam desempenho mais equilibrado, combinando janelas de potencial bem definidas, capacitância competitiva e excelente estabilidade cíclica. Notavelmente, o $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ fornece $225,3 \text{ F g}^{-1}$ dentro de uma OPW ampliada ($-0,5$ a $0,2$ V), mantendo simultaneamente retenção de capacitância de 130% após 10.000 ciclos, reforçando a confiabilidade da metodologia adotada.

De maneira geral, esta análise comparativa demonstra que o desempenho eletroquímico de MXenes não pode ser avaliado de forma confiável sem considerar simultaneamente: (i) a metodologia utilizada para definir a janela operacional de potencial, (ii) a estratégia de ataque químico empregada e (iii) a composição intrínseca do material. É importante destacar que os resultados aqui apresentados revelam que inconsistências na determinação da OPW ao longo da literatura podem levar à superestimação sistemática dos valores de capacitância, ressaltando a necessidade de protocolos padronizados de avaliação. Além disso, a exploração ainda limitada de rotas alternativas de processamento e de diferentes ambientes eletrolíticos, particularmente para fases como $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$, evidencia a importância de expandir o espaço experimental para além das condições convencionais. Nesse contexto, a abordagem adotada neste trabalho estabelece uma estrutura mais confiável para a avaliação de eletrodos de MXene, conciliando discrepâncias presentes na literatura e fornecendo diretrizes práticas para o projeto racional e a otimização de materiais de alto desempenho para sistemas aquosos de armazenamento de energia.

Tabela 2. Desempenho eletroquímico comparativo e métodos de determinação da janela operacional de potencial (OPW) para eletrodos à base de MXenes em eletrólitos aquosos.

Eletrodo	Método de ataque	Eletrólito	OPW (V)	Método de determinação*	Capacitância específica (F g⁻¹ @ A g⁻¹)	Ciclo de vida (# GCD)	Ref.
Ti ₃ C ₂ T _x	HCl/LiF	1 M H ₂ SO ₄	-0,4 to 0,2	CV @ 50 mV s ⁻¹	175 @ 1,0	89% (5k)	[145]
Ti ₃ C ₂ T _x	HCl/LiF	1 M H ₂ SO ₄	-0,3 to 0,3	Não especificado	241 @ 2 mV s ⁻¹	96% (10k)	[105]
Ti ₃ C ₂ T _x	HCl/LiF	1 M H ₂ SO ₄	-0,3 to 0,4	Não especificado	132 @ 2 mV s ⁻¹	79.72% (1k)	[175]
Ti ₃ C ₂ T _x	HCl/LiF	1 M H ₂ SO ₄	-0,6 to 0,3	Não especificado	-	-	[117]
Ti ₃ C ₂ T _x	HF	1 M H ₂ SO ₄	-0,45 to -0,05	Não especificado	400 @ 2 mV s ⁻¹	-	[176]
Nb ₂ CT _x	HCl	1 M H ₂ SO ₄	-0,35 to 0,2	Não especificado	186 @ 2 mV s ⁻¹	-	[143]

Nb ₄ C ₃ T _x	HF	1 M LiSO ₄	-0,8 to 0	Não especificado	177 @ 5 mV s ⁻¹	90% (10k)	[158]
Nb ₄ C ₃ T _x	HF	1 M Na ₂ SO ₄	-0,8 to 0	Não especificado	113 @ 5 mV s ⁻¹	-	[158]
V ₄ C ₃ T _x	HF	1 M H ₂ SO ₄	-0,25 to 0,2	GCD @ 1 A g ⁻¹	209 @ 2 mV s ⁻¹	97.23 (10k)	[155]
Ti ₃ C ₂ T _x	HCl/LiF	1 M H ₂ SO ₄	-0,5 to 0,2	CV, GCD, CA, EIS	225,3 @ 0,5	130% (10k)	Este trabalho
Nb ₂ CT _x	HCl/LiF	1 M H ₂ SO ₄	-0,4 to 0,1	CV, GCD, CA, EIS	140,1 @ 0,5	65% (10k)	Este trabalho
Nb ₄ C ₃ T _x	HCl/LiF	1 M H ₂ SO ₄	-0,4 to 0,3	CV, GCD, CA, EIS	190,6 @ 0,5	78% (10k)	Este trabalho
V ₄ C ₃ T _x	HCl/LiF	1 M H ₂ SO ₄	-0,4 to 0,3	CV, GCD, CA, EIS	131,5 @ 0,5	90% (10k)	Este trabalho

*O método de determinação refere-se à técnica eletroquímica utilizada para determinar a janela operacional de potencial (OPW), incluindo voltametria cíclica (CV), carga–descarga galvanostática (GCD), cronoamperometria (CA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

5.4. CONCLUSÕES

Foi realizada uma investigação comparativa sistemática dos MXenes $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Nb_2CT_x , $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ sintetizados por meio de uma rota branda baseada em sais fluorados, com o objetivo de elucidar a influência da fase de MXene sobre o comportamento eletroquímico em eletrólitos aquosos. As análises estruturais confirmaram a delaminação bem-sucedida de todas as fases, revelando diferentes espaçamentos interlamelares, morfologias e assinaturas vibracionais associadas às famílias de MXenes M_2C , M_3C_2 e M_4C_3 . As medidas eletroquímicas demonstraram ainda que a fase e a estequiometria influenciam fortemente a janela de estabilidade eletroquímica, os mecanismos de armazenamento de carga e o comportamento de ciclagem desses materiais. As principais conclusões deste trabalho podem ser resumidas da seguinte forma:

1. Devido às diferenças na força de ligação $\text{M}-\text{A}$ entre as fases MAX investigadas, cada material requer condições específicas de ataque químico pela rota $\text{LiF} + \text{HCl}$, incluindo ajustes no tempo de ataque, concentração ácida e temperatura. Notavelmente, as fases M_4C_3 demandam condições mais severas, particularmente maiores tempos de ataque químico e temperaturas elevadas, para alcançar exfoliação eficiente.
2. Os MXenes obtidos apresentam características estruturais e físico-químicas distintas, incluindo variações no espaçamento interlamelar, morfologia e química superficial. As fases mais suscetíveis à formação de grupos terminais contendo oxigênio exibem janelas de potencial negativas mais estreitas devido à adsorção favorecida de prótons do eletrólito.
3. A janela de estabilidade eletroquímica depende fortemente da fase de MXene. O $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ apresenta maior tolerância a potenciais negativos, enquanto $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$ exibem uma faixa operacional mais ampla em potenciais positivos, provavelmente devido às suas estruturas multicamadas mais espessas, que aumentam a resistência à oxidação, evidenciando o potencial da combinação de diferentes MXenes em dispositivos assimétricos de armazenamento de energia.
4. A estabilidade cíclica e a retenção de capacitância também dependem da fase cristalográfica. Entre os materiais investigados, o $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ apresenta a maior capacitância específica e a melhor retenção de capacitância.

5. MXenes pertencentes à família $M_4C_3T_x$ apresentam contribuição ligeiramente maior de processos controlados por difusão, provavelmente devido ao maior espaçamento interlamelar, que favorece penetração iônica mais profunda. Ainda assim, o armazenamento de carga permanece predominantemente capacitivo, indicando que as reações redox ocorrem principalmente na superfície ou em regiões próximas à superfície, em concordância com um comportamento pseudocapacitivo.

De maneira geral, este estudo demonstra que o desempenho eletroquímico de MXenes é governado não apenas pela identidade do metal de transição, mas também pela estequiometria estrutural, que controla o espaçamento interlamelar, a acessibilidade iônica e os limites de estabilidade eletroquímica. Esses resultados fornecem importantes insights mecanísticos e diretrizes práticas para o projeto racional de eletrodos de MXene voltados para aplicações em supercapacitores aquosos.

CAPÍTULO VI

ADAPTANDO O ESPAÇAMENTO ENTRE CAMADAS DO $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXENE COM PANI E PPY DOPADOS COM ÁCIDO ORGÂNICO

Neste capítulo é apresentado o trabalho sobre a utilização de PANI e PPy, dopados com o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), como espaçadores em eletrodos de $Ti_3C_2T_x$ MXene para aplicação como eletrodo em SCs. Este trabalho foi publicado em junho de 2024 na revista *Journal of Alloys and Compounds Communications*, com o título *Tailoring interlayer spacing of $Ti_3C_2T_x$ MXene with organic acid doped polyaniline and polypyrrole for more stable supercapacitors*.

6.1. MOTIVAÇÃO

A morfologia dos CPs depende fortemente da abordagem de síntese, que pode resultar em esferas, esferas ocas, fibras, tubos e formas semelhantes a flocos de tamanhos nano a micrométricos. Além disso, sua grande energia superficial os torna propensos à aglomeração. Nesse sentido, a aplicação de CPs como espaçadores em MXene depende de um controle preciso do processo de polimerização dos polímeros para ajustar sua morfologia e propriedades [91]. A utilização de diferentes ácidos dopantes durante a síntese do CP, por exemplo, pode modificar seu desempenho eletroquímico. Sabe-se que os CPs normalmente incham quando dopados com íons do eletrólito e encolhem quando os íons se difundem de volta para o eletrólito. O estresse mecânico resultante desta variação repetida de volume durante os ciclos de carga-descarga leva à degradação do polímero, resultando em uma perda gradual de capacitância. Xing et al. [177] mostraram que em PANI dopada com ácidos inorgânicos, moléculas de água adicionais acompanhadas de ânions dopantes inorgânicos dentro e fora da matriz da PANI podem danificar a cadeia do CP através da hidrólise da imina. Este processo acelera a degradação da PANI, resultando em perda de desempenho de estabilidade cíclica. Por outro lado, PANI dopada com ácidos orgânicos apresenta estabilidade de carga-descarga superior, o que sugere ausência de água adicional dentro e fora do eletrodo, provavelmente devido à hidrofobicidade dos ácidos orgânicos. Além disso, as estruturas aromáticas dos ácidos orgânicos, como DBSA, proporcionam efeitos estéricos, suprimindo a formação de ligação das moléculas de água com o nitrogênio estrutural dos polímeros [178]. O dopante DBSA de cadeia longa também aumenta o espaçamento d interplanar das cadeias de PANI, ao mesmo tempo que melhora a sua dispersibilidade em solventes polares. Com base nesta premissa, o uso de CPs dopados com ácido orgânico para melhorar o espaçamento entre camadas 2D, resultando em SCs baseados em MXenes com melhor densidade de potência e estabilidade, é promissor. Por exemplo, o ácido orgânico PSS é um dopante usual para PEDOT [179]. No entanto, foram

encontrados poucos trabalhos na literatura utilizando PANI e PPy dopados com ácido orgânico combinados com MXenes para SCs, sendo totalmente limitados ao ácido p-toluenossulfônico (PTSA). PANI e PPy usados como espaçadores no MXene são principalmente dopados com ácidos inorgânicos como HCl e H_2SO_4 . Na verdade, PANI e PPy apresentam enormes vantagens em relação ao PEDOT:PSS devido às suas sínteses simples e de alto rendimento, além de monômeros de preço relativamente baixo.

Portanto, neste trabalho sintetizamos suspensões solúveis em água de PANI e PPy dopados com o ácido orgânico DBSA para aplicação como espaçadores em eletrodos MXene, aproveitando o duplo papel do ácido DBSA utilizado como dispersante em água e espécie dopante do CP. PANI e PPy foram facilmente incorporados por simples mistura mecânica em uma tinta $Ti_3C_2T_x$ sem uso de solventes orgânicos, sendo uma alternativa ecológica para a fabricação de eletrodos para SCs, além de proporcionar custos reduzidos.

6.2. EXPERIMENTAL

6.2.1. MATERIAIS

Todos os produtos químicos utilizados foram de grau reagente. Anilina, pirrol, persulfato de amônio ($((NH_4)_2S_2O_8)$, APS), ácido 4-dodecilbenzenossulfônico (DBSA, > 95%), fase MAX Ti_3AlC_2 , álcool polivinílico (PVA, 130 g mol^{-1}) e filtro de membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF) Durapore® (tamanho de poro de $0,22\text{ }\mu\text{m}$) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Ácido sulfúrico (H_2SO_4 85%, $98,08\text{ g mol}^{-1}$) e fluoreto de lítio (LiF, $25,94\text{ g mol}^{-1}$) foram adquiridos da Êxodo Científica. As membranas de diálise (SERVAPOR® 3 *Dialysis Tubing* MWCO 3500) foram adquiridas da UniScience. O ácido clorídrico (HCl 37%, $36,06\text{ g mol}^{-1}$) foi obtido da NEON. Água deionizada de alta pureza utilizada para síntese química foi obtida de um sistema Milli-Q Millipore.

6.2.2. SÍNTESE DA PANI E PPy

PANI foi sintetizada pela oxidação de anilina ($0,10\text{ mol L}^{-1}$) com APS ($0,05\text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa de DBSA ($0,12\text{ mol L}^{-1}$). Inicialmente, 3,918 g de DBSA foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada sob agitação magnética. Em seguida, 1,141 g de APS foram adicionados à solução e agitados com uma vareta de vidro. Separadamente, 913 μL de anilina foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada, também sob agitação magnética. Em seguida, a solução de DBSA foi transferida lentamente para a solução de anilina, que foi mantida sob

agitação contínua por 24h. Da mesma forma, o PPy foi obtido pela oxidação do pirrol ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$) com APS de amônio ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa de DBSA ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$). As duas sínteses foram centrifugadas a 4000 rpm por 10 min para remover quaisquer agregados grandes e os sobrenadantes decantados contendo PANI e PPy foram dialisados contra água deionizada de alta pureza por 48 h (água sendo trocada a cada 12 h). As dispersões aquosas resultantes de PANI e PPy (20 mg mL^{-1}) foram armazenadas na geladeira para uso posterior. Imagens digitais das dispersões PANI e PPy são apresentadas na Figura 31. As cores verde escuro e preto são, respectivamente, características de PANI e PPy dopados com ácido [180,181].

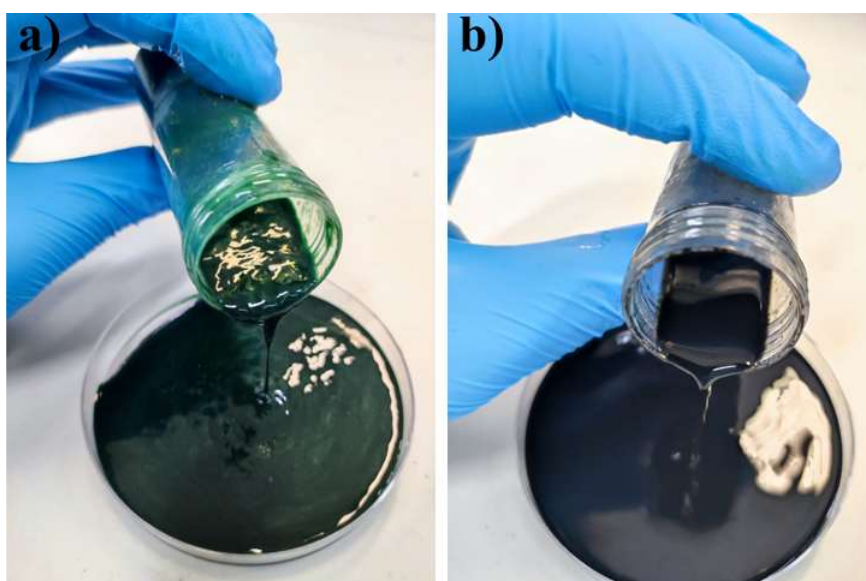


Figura 31. Imagens digitais das tintas de (a) PANI e (b) PPy.

6.2.3. SÍNTESE DO $Ti_3C_2T_x$ MXENE

O $Ti_3C_2T_x$ MXene foi obtido pelo método MILD, conforme reportado por Alhabeb et al. [73]. Inicialmente, 800 mg de LiF foi adicionado à uma solução de 10 mL de 9 M HCl, que foi mantida em agitação por 5 min. 0,5 g de Ti_3AlC_2 foi adicionado gradualmente (ao longo de 5 min) à solução ácida, e a reação foi mantida sob agitação durante 24h em temperatura ambiente. A solução ácida foi, então, transferida para um tubo Falcon de 50 mL e submetida à um processo de lavagem em água deionizada via centrifugação ($3500 \text{ rpm}/5 \text{ min}$), por vários ciclos. Após cada ciclo, o sobrenadante ácido foi decantado como resíduo, e mais água foi adicionada à solução para completar 50 mL. Esse ciclo de lavagem foi repetido até que o pH 5 fosse atingido, o que ocorreu após a quinta lavagem. Neste ponto, foi observado a presença de um sobrenadante verde escuro, que é estável mesmo quando se aumenta o tempo de

centrifugação, indicando o início do processo de delaminação. Além disso, notou-se a presença de um sedimento preto depositado no fundo do tubo Falcon, que corresponde à uma fase MAX que não foi completamente delaminada, e contém uma mistura de Ti_3AlC_2 e $Ti_3C_2T_x$. O sobrenadante foi, então, coletado através de filtragem à vácuo utilizando uma membrana de PVDF, seco em dessecador à temperatura ambiente e armazenado em uma *glovebox* para uso posterior.

6.2.4. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS DISPERSÕES $Ti_3C_2T_x$ /PANI e $Ti_3C_2T_x$ /PPy

Inicialmente, uma solução de 20 mg de MXene e 2 mL de água deionizada (10 mg/mL) foi mantida em banho ultrassônico por 20 min (em banho de gelo). As dispersões de PANI e PPy previamente preparadas foram mantidas em banho ultrassônico por 3 h e depois adicionadas à dispersão de MXene nas concentrações de 5, 10 e 15% em massa. Em seguida, as dispersões de MXene/CPs foram novamente mantidas em banho ultrassônico por 20 min em banho de gelo, para formar as tintas funcionais utilizadas na preparação dos eletrodos. Os valores de massa e volume de cada material utilizado para preparar as soluções são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de massa e volume de cada material utilizado no preparo das soluções.

Amostra	Massa de $Ti_3C_2T_x$ (mg)	Volume de H_2O (mL)	Massa de CP (mg)	Volume da solução de CP (μ L)
$Ti_3C_2T_x$	2,00	2,0	0,00	0,0
5% PANI	2,00	2,0	0,11 (PANI)	5,5 (PANI)
10% PANI	2,00	2,0	0,22 (PANI)	1,0 (PANI)
15% PANI	2,00	2,0	0,35 (PANI)	17,5 (PANI)
5% PPy	2,00	2,0	0,11 (PPy)	5,5 μ L (PPy)
10% PPy	2,00	2,0	0,22 (PPy)	11,0 (PPy)
15% PPy	2,00	2,0	0,35 (PPy)	17,5 (PPy)

Difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos utilizando um difratômetro Rigaku D/MAX-2100/PC, equipado com radiação CuK_{α} (1,5405 Å) e filtro de Ni para atenuar a radiação K_{β} . O padrão de DRX foi obtido com velocidade de varredura de $1^{\circ} \text{ min}^{-1}$ na configuração pó ($2\theta/\theta$). Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) foram obtidas usando o JEOL JSM-IT500HR equipado com sensor de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (XEDS) JEOL X-74212U4L2Q para análise química.

Os espectros UV-Vis foram obtidos utilizando um equipamento Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, em modo de absorção, na faixa de comprimento de 850 a 350 nm. As amostras de dispersão aquosa foram diluídas em água deionizada antes das medições. Água deionizada também foi utilizada como referência. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para confirmar a formação de PANI e PPy, utilizando um espectrômetro Bruker Vertex 70, em uma faixa de número de onda de 4000 cm^{-1} a 700 cm^{-1} . A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi realizada em um espectrômetro ScientaOmicron ESCA+ com um analisador hemisférico de alta resolução (EAC2000) e uma fonte de excitação de raios X de AlK_{α} ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Os dados XPS foram analisados utilizando o software Casa XPS e a energia de ligação C 1s (284,6 eV) foi utilizada como referência de energia. As curvas foram ajustadas usando o *background* Shirley.

6.2.5. PREPARO DO GEL ELETRÓLITO H_2SO_4 -PVA

Para preparar o eletrólito em gel, 0,5 g de PVA foram dissolvidos em 5 mL de água sob agitação magnética a $90^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. Em seguida foram adicionados 281 μL de H_2SO_4 à solução, que foi mantida nas mesmas condições por mais 30 minutos. O gel eletrolítico foi armazenado em temperatura ambiente e utilizado para preparar os dispositivos.

6.2.6. PREPARO DOS DISPOSITIVOS SIMÉTRICOS DE ESTADO SÓLIDO

SCs simétricos de estado sólido foram preparados em substratos de papel carbono previamente limpos em quatro etapas: detergente neutro Extran®, água deionizada, acetona e álcool isopropílico em banho ultrassônico, e secos com fluxo de nitrogênio. Uma área de $0,64 \text{ cm}^2$ ($0,8 \text{ cm} \times 0,8 \text{ cm}$) foi delimitada com fita Kapton onde 0,6 mg de $Ti_3C_2T_x/CP$ (60 μL de uma solução de 10 mg mL^{-1}) foram depositados por *drop-casting*. Os eletrodos foram tratados termicamente a $85^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ e mantidos em dessecador por 30 min para remoção completa da água.

Dois eletrodos idênticos foram sanduichados com 100 μ L de H_2SO_4 -PVA para formar o SC simétrico. Uma ilustração esquemática mostrando o preparo das soluções e eletrodos é mostrada na Figura 32.

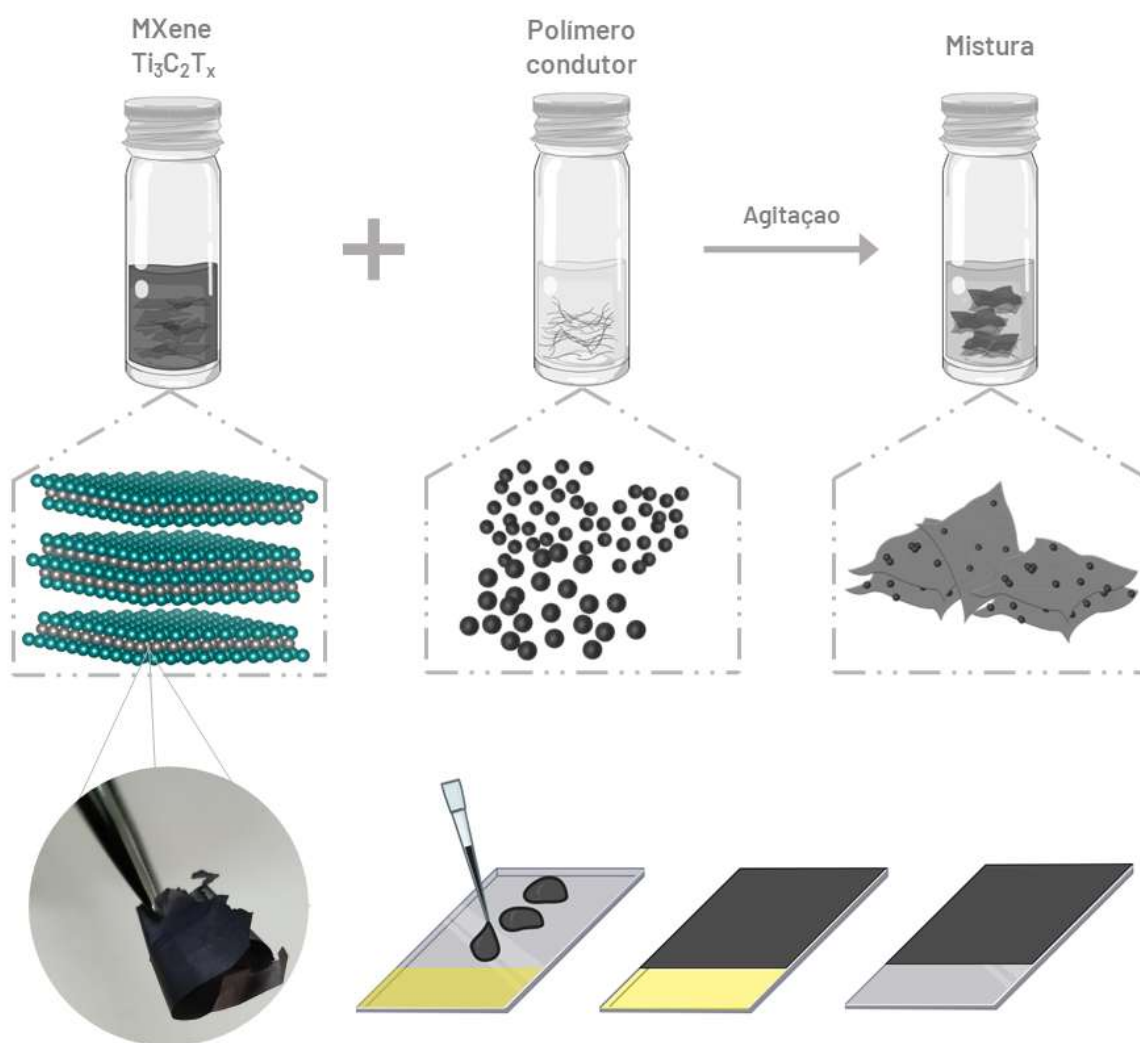


Figura 32. Ilustração esquemática do processo de fabricação dos eletrodos de MXene/CPs por *drop-casting* sobre substrato de carbono.

6.2.7. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

O desempenho eletroquímico dos eletrodos e dos dispositivos montados foi avaliado em configuração de dois e três eletrodos utilizando um potenciostato Autolab PGStat 300 equipado com módulo de impedância FRA32M. Na configuração de três eletrodos, as medições foram realizadas utilizando um eletrodo de referência Ag/AgCl e uma rede de Pt como contra eletrodo, em uma solução eletrolítica de 1 M H_2SO_4 . Nesta configuração, os materiais foram depositados

em eletrodos de carbono vítreo, previamente limpos (Figura 12), e utilizados como eletrodo de trabalho. A solução eletrolítica foi borbulhada com argônio por 20 min, para eliminar quaisquer espécies reativas na solução, e foi imediatamente utilizada para as medidas em 3E.

No sistema de dois eletrodos foram montados dispositivos simétricos, conforme mostrado na Figura 32. As medidas de CV foram realizadas utilizando taxas de varredura de 1 a 1000 mV s⁻¹. Medições de GCD também foram realizadas na faixa de corrente de 0,2 a 2 A g⁻¹. EIS foi realizada no potencial de circuito aberto com amplitude de 10 mV na faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz. A capacitância, a energia e a potência específica dos dispositivos foram calculadas com base na massa do material ativo dos dois eletrodos. Todos os cálculos foram realizados utilizando o *software Supercapacitor Auto Analyzer* (SCAA). Mais detalhes sobre o *software* são apresentados no apêndice B.

6.3. RESULTADOS

Os espectros FTIR foram obtidos para verificar a formação de PANI e PPy solúveis em água e são mostrados na Figura 33. Um espectro semelhante ao obtido para PANI foi obtido por Shao et al. [182], onde a banda larga em ~3216 cm⁻¹ e em ~2915 cm⁻¹ são características em muitos sais de PANI e são atribuídas, respectivamente, à vibração de estiramento N–H devido à protonação de nitrogênio e vibração de estiramento do grupo metil (–CH₃). As duas bandas em ~1550 cm⁻¹ e 1485 cm⁻¹ correspondem à vibração de alongamento dos anéis quinóide e benzenoide, respectivamente. O pico em ~1371 cm⁻¹ é atribuído à vibração de estiramento C–N= entre as unidades benzenoide e quinóide. A banda em ~1295 cm⁻¹ pode ser atribuída à deslocalização de elétrons π induzidos no polímero através de protonação ou vibração de estiramento C–N–C. O pico em ~1240 cm⁻¹ é característico da vibração de estiramento C–N⁺ na estrutura polaron. A banda larga em ~1111 cm⁻¹ é possivelmente devida à curvatura C–H aromática no plano para o anel aromático 1,4-dissubstituído. Finalmente, o pico observado em ~820 cm⁻¹ é atribuído a uma flexão aromática C–H fora do plano de vibração. Em relação ao espectro obtido para PPy, Qi, Wu e Zang [183] obtiveram espectro semelhante. O pico em ~2916 cm⁻¹ refere-se à vibração de estiramento da ligação C–H. Além disso, as bandas observadas em ~1550 cm⁻¹ e ~1452 cm⁻¹ estão relacionadas ao alongamento dos anéis simétricos e assimétricos do anel pirrol, respectivamente. A banda em 1285 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração de alongamento da ligação C–N, enquanto a banda em 1161 cm⁻¹ é devida

à vibração respiratória do anel pirrol. O pico em 962 cm^{-1} está relacionado à vibração de deformação C–C fora do plano.

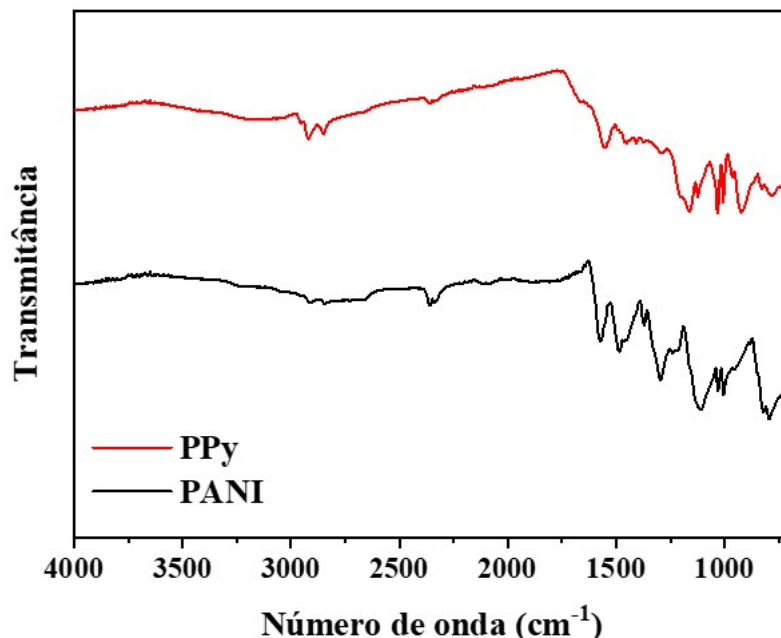


Figura 33. Espectro FTIR obtidos para confirmar a formação de PANI e PPy.

$Ti_3C_2T_x$ MXene foi obtido por ataque seletivo do Al na fase Ti_3AlC_2 MAX usando o método MILD. O ataque foi realizado com solução ácida de HCl e LiF, seguido de lavagem com água e filtração a vácuo. Durante este processo, –O, –F e –OH são introduzidos na superfície do MXene, fornecendo várias propriedades interessantes para este material, como solubilidade em água.

Inicialmente, a interação entre os CPs e MXenes foi avaliada por análise UV-vis. O espectro UV-Vis da solução de PANI (Figura 34a) mostra bandas de absorção características em $\sim 800\text{ nm}$, referindo-se à banda π -polaron, enquanto uma banda polaron- π^* aparece em $\sim 438\text{ nm}$ e uma banda π - π^* está localizada em $\sim 354\text{ nm}$ [184,185]. O espectro UV-Vis da solução PPy (Figura 34a) exibe bandas características em $\sim 470\text{ nm}$ (e $>700\text{ nm}$) relacionadas a transições eletrônicas de polarons e/ou bipolarons produzidos por dopagem protônica [186–188]. Estas bandas, que não são observadas no espectro $Ti_3C_2T_x$, são encontradas nos espectros 10% PANI e 10% PPy (Figura 34b), confirmando a presença dos CPs. Os espectros do nanocompósito também mostram um desvio para o vermelho da banda em $\sim 800\text{ nm}$, sugerindo a presença de espécies de polaron mais deslocalizadas. Foi demonstrado que a cauda de portador livre na região próxima do IR dos espectros de CPs indica uma conformação de bobina

expandida do polímero [184]. Nesta conformação expandida, os defeitos de torção entre os anéis aromáticos da cadeia polimérica estão ausentes, resultando em uma interação mais forte entre os polarons isolados adjacentes [189]. Portanto, estes resultados indicam maior estiramento das cadeias poliméricas devido à sua orientação preferencial na estrutura laminar do $Ti_3C_2T_x$.

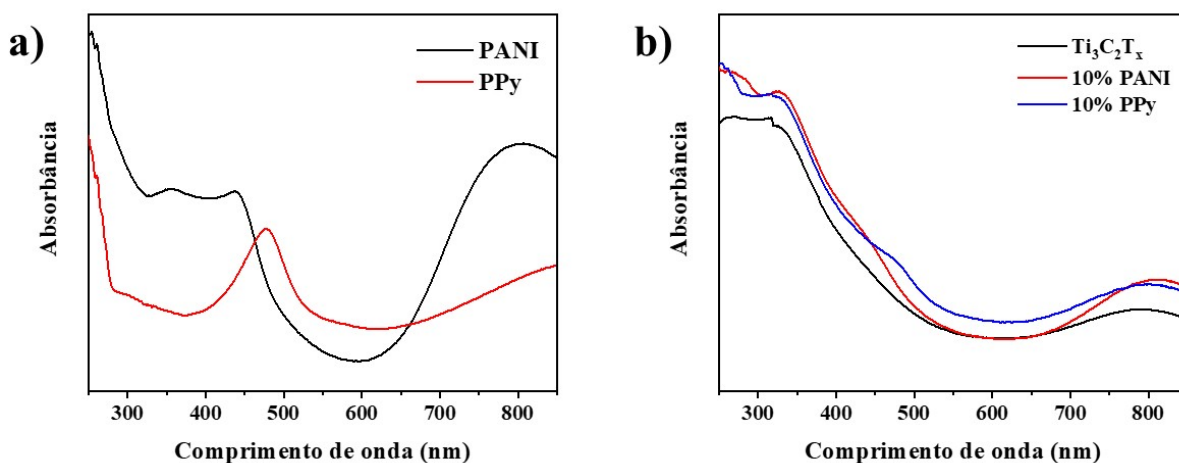


Figura 34. Espectro UV-Vis obtidos para (a) PANI e PPy e (b) $Ti_3C_2T_x$, 10% PANI e 10% PPy.

A Figura 35a apresenta a análise de difração de raios X (XRD, *X-ray diffraction*) da fase MAX Ti_3AlC_2 e $Ti_3C_2T_x$ MXene antes e depois da adição dos CPs. O padrão de XRD do Ti_3AlC_2 mostra os picos agudos característicos da estrutura cristalina da fase MAX (JCPDS 52-0875) [73,190]. Visivelmente, o difratograma do MXene exibe um deslocamento do plano (002) de 10° (Ti_3AlC_2) para $6,9^\circ$ ($Ti_3C_2T_x$). Isto se deve à delaminação do $Ti_3C_2T_x$ que aumenta o espaçamento d resultante do ataque seletivo dos átomos de Al e a consequente formação dos grupos $-OH$, $-O$ e $-F$ no material 2D [191,192]. Deve-se notar que o material final mostra picos remanescentes da fase Ti_3AlC_2 . De acordo com Alhabe et al. [73], a presença dos picos restantes é devida a uma mistura de $Ti_3C_2T_x$ e Ti_3AlC_2 não delaminado. No entanto, conforme será mostrado adiante, o espectro XPS do MXene não mostra presença de Al. Portanto, a persistência destes picos é provavelmente devido à recompactação das folhas de MXene durante o preparo da amostra, o que causa o reempilhamento do material.

Curiosamente, a adição de PANI e PPy resultou em uma mudança adicional do plano (002) do MXene (Figura 35b) [193,194]. O espaçamento entre camadas calculado aumentou de $12,8 \text{ \AA}$ ($Ti_3C_2T_x$) para $14,5 \text{ \AA}$ (10% PPy) e $15,4 \text{ \AA}$ (10% PANI). Estes resultados indicam que as cadeias poliméricas PANI e PPy estão intercaladas entre camadas $Ti_3C_2T_x$. Resultados

semelhantes são relatados para PEDOT:PSS [105], PANI [195] e PPy [101], bem como para outros tipos de materiais [196,197]. Além disso, nota-se que os picos mais intensos de MXene desaparecem nas amostras de $Ti_3C_2T_x$ /CPs, sugerindo uma superfície MXene decorada com estruturas massivas de CPs, como observado em trabalhos anteriores [117]. Desta forma, estes resultados indicam que os CPs atuam então como espaçadores evitando o empilhamento das folhas MXenes.

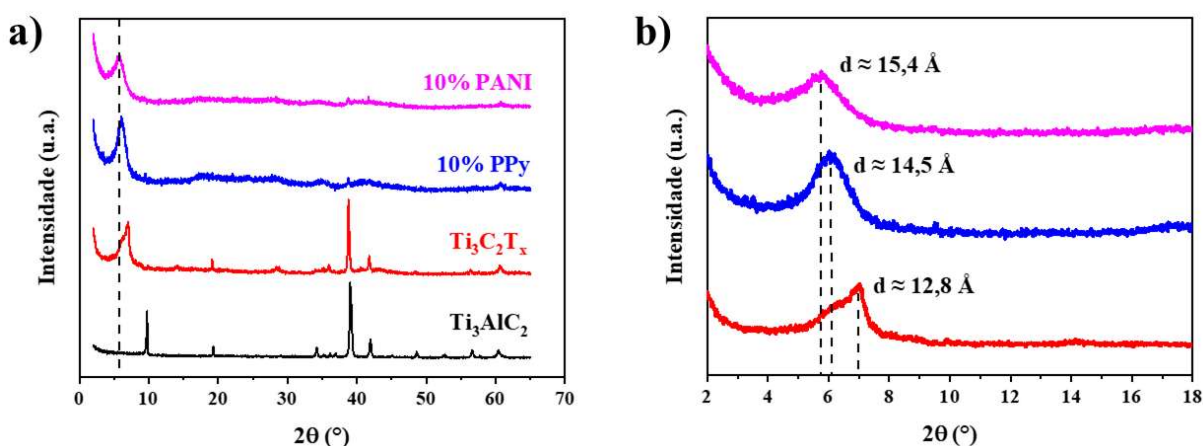


Figura 35. (a) Difratogramas de raios X obtidos para Ti_3AlC_2 , $Ti_3C_2T_x$, 10% PANI e 10% PPy. **(b)** O mesmo difratograma em baixos valores de 2θ , mostrando o deslocamento da linha de difração (002) para valores menores de 2θ após a adição dos CPs.

A influência da adição de CPs na morfologia do $Ti_3C_2T_x$ foi avaliada por imagens de FEG-MEV (Figura 36). A imagem de FEG-MEV da fase MAX exibe suas características estruturais compactas de carboneto laminar (Figura 36a). Por outro lado, após a delaminação e formação de $Ti_3C_2T_x$ (Figura 36b), foi observado maior espaçamento entre camadas devido à remoção de átomos de Al da estrutura de Ti_3AlC_2 e à introdução de Li^+ como intercalante [73,198]. Estruturas semelhantes obtidas pelo método MILD foram relatadas por Zeraati et al. [199] e Haddadi et al. [200]. Além disso, as cadeias de CPs formam aglomerados globulares com diâmetro médio de 80 nm e 20 nm para PANI e PPy, respectivamente (Figura 36c,d).

Após a adição de PANI (Figura 36e) e PPy (Figura 36f) no $Ti_3C_2T_x$, observa-se uma clara mudança na morfologia do material, indicando que os CPs estão cobrindo uniformemente a superfície do MXene. Foi proposto que os grupos funcionais de MXenes podem funcionar como locais de nucleação heterogêneos para a formação de PANI e PPy [91]. O mapeamento realizado por análise XEDS mostra uma distribuição uniforme do elemento Ti em toda a região

analisada em todos os materiais, como exemplificado na Figura 36g para a amostra $Ti_3C_2T_x$. Porém, após a adição de CPs, o enxofre também foi identificado em toda a superfície para 10% de PANI (Figura 36h) e 10% de PPy (Figura 36i). A presença de enxofre se deve ao DBSA utilizado durante a síntese, indicando uma distribuição uniforme de PANI e PPy pelos compósitos.

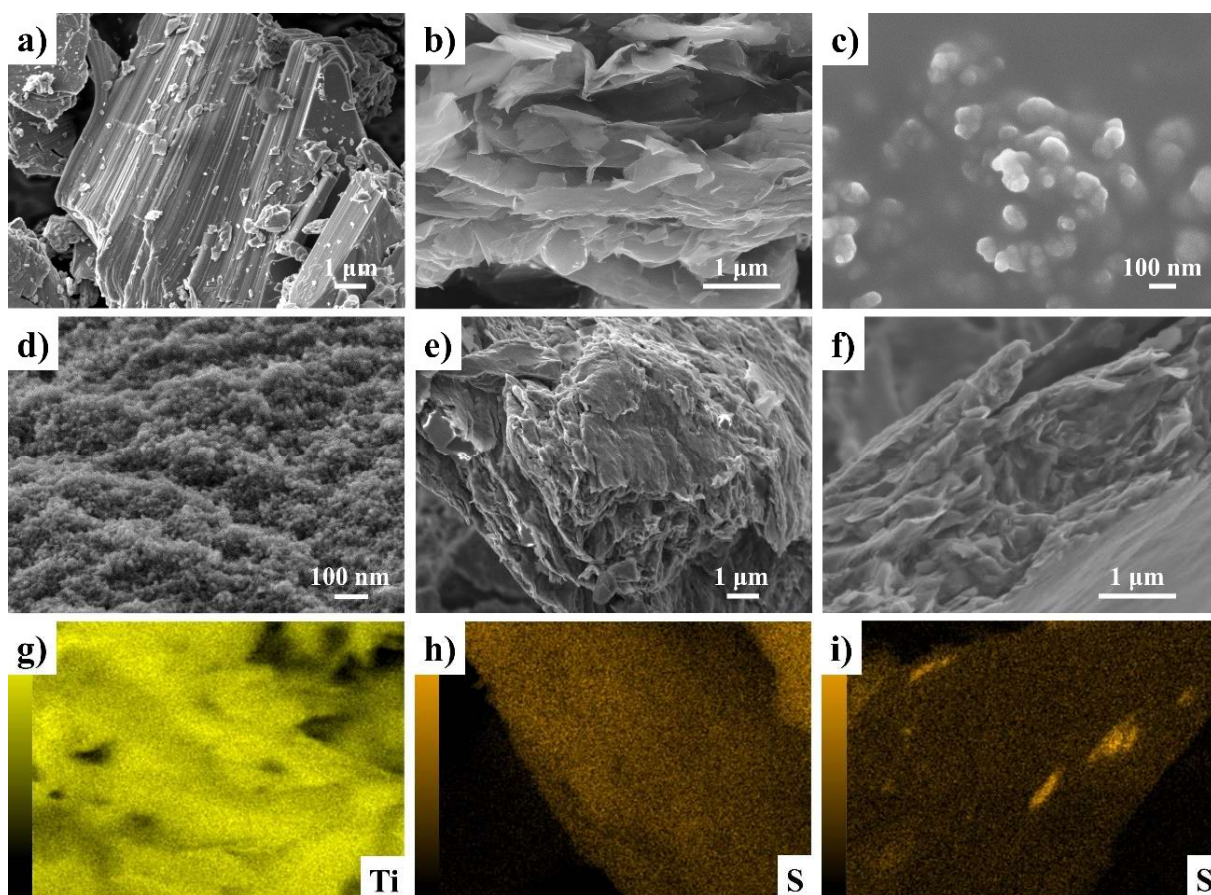


Figura 36. Imagens FEG-MEV obtidas para (a) fase MAX Ti_3AlC_2 (10.000x, 3.0 kV), (b) $Ti_3C_2T_x$ (20.000x, 15.0 kV), (c) PANI (80.000, 3.0 kV), (d) PPy (100.000x, 2.0 kV), (e) 10% PANI (10.000x, 3.0 kV), (f) 10% PPy (25.000x, 3 kV). Mapeamento mostrando a presença uniforme de Ti na amostra (g) $Ti_3C_2T_x$ e S nas amostras (h) 10% PANI e (i) 10% PPy.

Para entender melhor a interação entre os MXenes e os CPs, foram realizadas medições XPS. O espectro *survey* (Figura 37a) mostra os elementos presentes na amostra de $Ti_3C_2T_x$. Conforme esperado, foram identificados os elementos Ti, C, O, F e Cl. Além disso, o espectro mostra a presença de Sn, que se deve a amostra, exclusivamente para este experimento, ter sido preparado sobre substrato de dióxido de estanho dopado com flúor (FTO, *flúor tin oxide*). A Figura 37b mostra a linha espectral Ti 2p de alta resolução da curva MXene ajustada usando 5

pares de dupletos $2p_{3/2} - 2p_{1/2}$ [201]. As linhas espectrais nas energias de ligação de 454,8 (460,5), 455,9 (461,7) e 457,1 eV (462,8 eV) referem-se a íons Ti^{+1} , Ti^{+2} e Ti^{+3} que estão, respectivamente, ligados a átomos de C e grupos funcionais de oxigênio, como $Ti_3C_2O_x$ ou $Ti_3C_2(OH)_x$ [74,202]. A Figura 37b também mostra picos em 458,5 (464,2) e 459,3 eV (465 eV) correspondentes ao TiO_2 e $Ti_3C_2F_x$, respectivamente. Pequenas alterações no pico Ti 2p do MXene puderam ser observadas após a adição de PANI e PPy (Figura 37c, d). 10% de PANI e 10% de PPy mostraram uma contribuição aumentada de TiO_2 , o que é provavelmente o resultado da oxidação do Ti_3C_2 na água durante a mistura. Além disso, a presença de CPs impactou a concentração dos estados de oxidação do Ti dos MXenes (Tabela 4), sugerindo mudanças na distribuição dos grupos funcionais no material 2D.

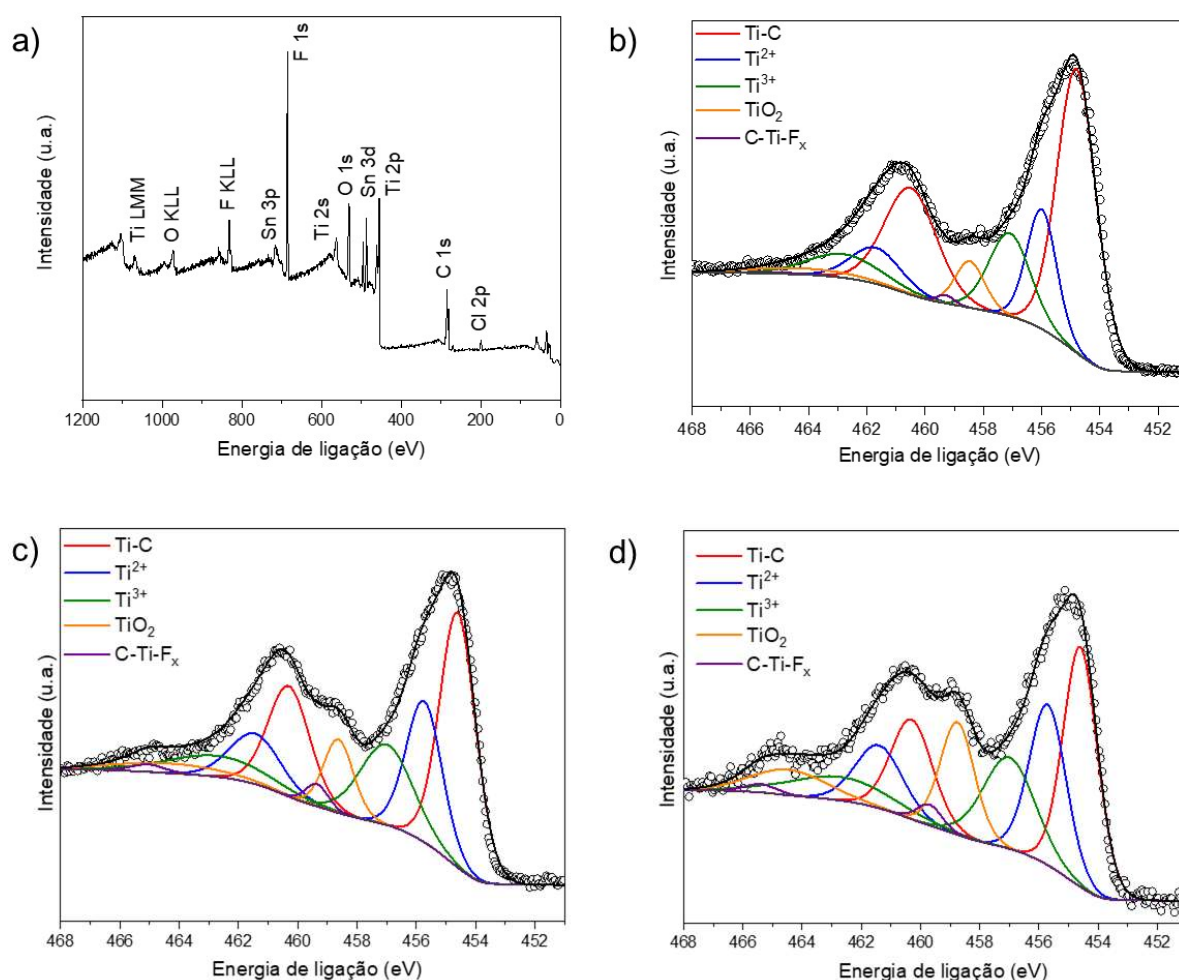


Figura 37. (a) Espectro *survey* mostrando os elementos presentes na amostra de $Ti_3C_2T_x$ e espectros de alta resolução do Ti2p para (b) $Ti_3C_2T_x$, (c) 10% PANI e (d) 10% PPy.

Tabela 4. Resultados do ajuste dos picos XPS Ti 2p relacionado às amostras $Ti_3C_2T_x$ e $Ti_3C_2T_x/CPs$: localização dos picos (BE, *binding energy*), largura à meia altura (FWHM, *full width at half maximum*) e concentração.

Material	Localização (eV)	Largura a meia altura (eV)	Concentração (%)	Atribuído à
$Ti_3C_2T_x$	458,8 (460,5)	1,6 (2,1)	37,70 (18,81)	Ti
	455,9 (461,7)	1,2 (2,0)	12,18 (6,08)	Ti^{2+}
	457,1 (462,8)	1,7 (2,9)	11,69 (5,83)	Ti^{3+}
	458,5 (464,2)	1,2 (4,5)	4,67 (2,33)	TiO_2
	459,3 (365,0)	0,7 (2,2)	0,47 (0,24)	C – Ti_F_x
$Ti_3C_2T_x/PANI$	454,6 (460,3)	1,4 (1,7)	28,97 (14,46)	Ti
	455,7 (461,4)	1,4 (2,0)	16,01 (7,99)	Ti^{2+}
	457,6 (462,7)	2,1 (4,0)	13,29 (6,63)	Ti^{3+}
	458,6 (464,3)	1,9 (4,5)	6,68 (3,42)	TiO_2
	459,3 (465,0)	0,9 (1,34)	1,58 (0,79)	C – Ti_F_x
$Ti_3C_2T_x/PPy$	454,6 (460,3)	1,4 (1,7)	25,06 (12,50)	Ti
	455,7 (461,4)	1,5 (1,9)	17,94 (8,85)	Ti^{2+}
	457,0 (462,7)	2,1 (4,0)	14,33 (7,15)	Ti^{3+}
	458,8 (464,5)	1,4 (3,0)	11,64 (0,06)	TiO_2
	459,7 (465,4)	1,0 (1,3)	1,58 (0,79)	C – Ti_F_x

Estas observações foram corroboradas pelas mudanças na linha espectral N 1s dos CPs na presença de MXenes. O espectro N 1s de alta resolução do PANI-DBSA foi ajustado com dois componentes atribuídos à amina benzóica (-NH-) a 399,5 eV e aos átomos de nitrogênio catiônico (N^+) a 401,6 eV (Figura 38a) [185,203]. Este último indica a presença de polarons devido à protonação preferencial dos átomos de nitrogênio da imina ao longo da cadeia PANI

sob condições ácidas. Da mesma forma, o espectro N 1s ajustado à curva do PPy-DBSA mostra o componente amina benzóica ($-NH-$) do pirrolínio N a 399,5 eV e átomos de nitrogênio carregados (N^+) a 401,6 eV devido a unidades polarônicas (Figura 38b) [204,205]. Curiosamente, 10% PANI e 10% PPy exibem maior contribuição do átomo de nitrogênio carregado (N^+), indicando um aumento da dopagem dos CPs após interação com MXenes (Figura 38c, d). Assim, estes resultados sugerem que os grupos funcionais do MXene podem funcionar como dopantes eficazes para os CPs, levando a um aumento da condutividade elétrica e, conseqüentemente, a um desempenho melhorado e mais estável da capacitância eletroquímica.

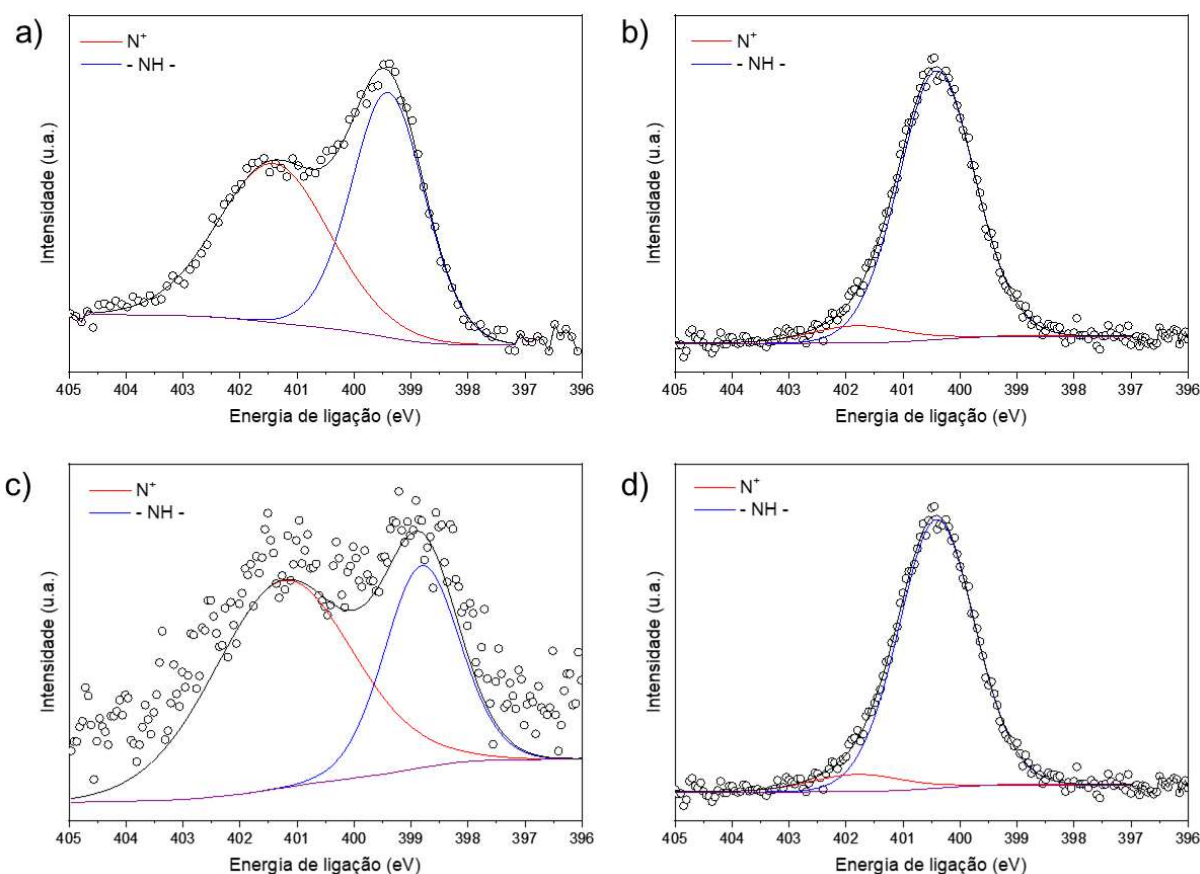


Figura 38. Espectro XPS de alta resolução N 1s para: (a) PANI, (b) PPy, (c) 10% PANI e (d) 10% PPy.

Para avaliar principalmente o efeito dos CPs nas características eletroquímicas do $Ti_3C_2T_x/CPs$, testes na configuração 3E em 1 M H_2SO_4 foram realizados. Inicialmente, a janela de potencial eletroquímico dos eletrodos foi ajustada em 0,6 V (-0,4 a 0,2 V). Essa limitação no potencial positivo é causada pela oxidação do $Ti_3C_2T_x$ em potenciais $> 0,2$ V, levando a um aumento na resistência do eletrodo e perda de capacitância [78,206]. Curvas com janelas de

potenciais maiores são apresentadas na Figura 39, onde o *water-splitting* é evidente para potenciais $> 0,2 V$ (reação de evolução do oxigênio, OER) e $< -0,4 V$ (reação de evolução do hidrogênio, HER). Em meio ácido, essas reações podem ser representadas, respectivamente, pelas equações 30 e 31 do Capítulo V.

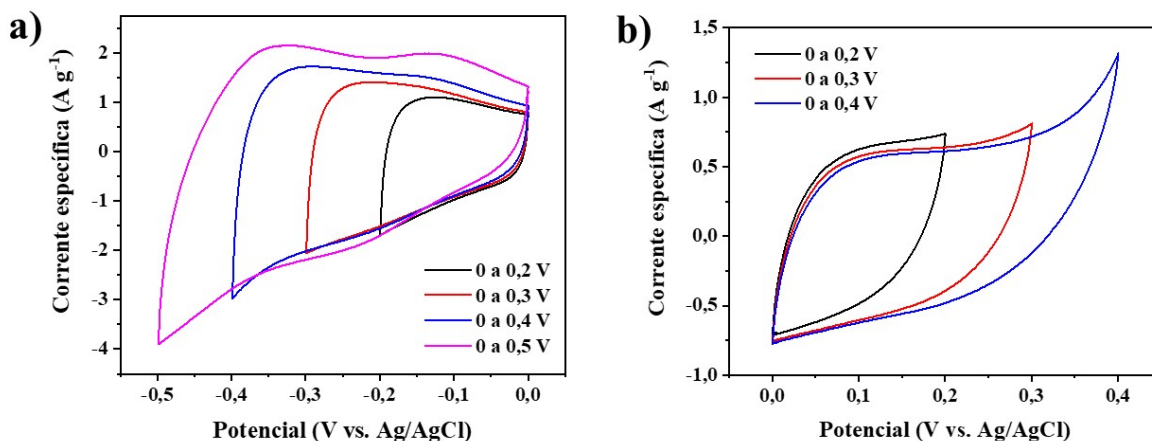


Figura 39. Experimento CV para determinar a janela de potencial eletroquímico do eletrodo $Ti_3C_2T_x$ MXene em 1 M H_2SO_4 em (a) potencial negativo e (b) positivo.

O melhor desempenho eletroquímico foi alcançado pelos eletrodos contendo 10% de CPs (Figura 40). Os resultados dos eletrodos contendo 5 e 15% em peso de PANI e PPy estão apresentadas nas caracterizações eletroquímicas complementares (Apêndice B, Figura 66). As curvas CV obtidas a $1 mV s^{-1}$ (Figura 40a) mostram o comportamento pseudocapacitivo típico de $Ti_3C_2T_x$ e $Ti_3C_2T_x/CPs$ [207,208]. Notavelmente, a adição de PANI e PPy aumentou a corrente específica. Conforme mostrado por XRD, a presença das cadeias pseudocapacitivas de PANI e PPy funciona como agentes espaçadores entre MXenes. Assim, os cátions H^+ do eletrólito podem ser intercalados mais rápido e facilmente nas camadas MXene para provocar as reações redox de superfície. Além disso, foi proposto que os CPs dopados com DBSA formam uma estrutura em camadas que consiste em longas cadeias de dopantes dispostas perpendicularmente à cadeia dos CPs [209]. Nesta estrutura, as cadeias polares catiônicas do CP assumem uma conformação mais plana devido à repulsão eletrônica das cadeias DBSA apolares. Simultaneamente, os CPs são fortemente compactados pelas interações de empilhamento $\pi-\pi$. Estas características favorecem o transporte de portadores através do salto interpolaram ao longo e através das cadeias CP nos eletrodos $Ti_3C_2T_x/CPs$.

O aprimoramento das propriedades eletroquímicas de $Ti_3C_2T_x$ /CPs também pode ser visto nas curvas GCD (Figura 40b). O comportamento pseudocapacitivo das amostras pode ser observado pela variação do potencial em função do tempo, que confere um aspecto quase triangular aos resultados [19,23,210]. Maior tempo de descarga foi observado para $Ti_3C_2T_x$ /CPs em relação ao eletrodo $Ti_3C_2T_x$. Os valores de capacitância específica em função da corrente de descarga (Figura 40c) mostram que a maior capacitância específica foi obtida para 10% PPy (270 F g^{-1} a 1 A g^{-1}), seguido por 10% PANI (255 F g^{-1} a 1 A g^{-1}), que mantém valores mais estáveis em taxas de descarga mais altas. Estes resultados são substancialmente superiores ao valor da amostra pura (175 F g^{-1}). A alta capacitância observada nos eletrodos MXene é devida ao armazenamento de carga envolvendo processos de intercalação. A contribuição pseudocapacitiva está associada a uma mudança no estado de oxidação do Ti devido à transferência de elétrons acompanhada pela protonação de grupos funcionais de oxigênio [48,78]. Estudos anteriores de espectroscopia de absorção de raios X *in situ* perto da borda (XANES) de MXenes em 1 M H_2O_4 , por exemplo, mostraram que o estado de oxidação do Ti diminui de 2,43 (em +0,35 V vs. Ag/AgCl) para 2,33 (a -0,35 V vs. Ag/AgCl). Além disso, prótons H^+ intercalados ligam-se à ligação $Ti=O$ para formar $Ti-O$. A reação eletroquímica específica pode ser representada através da equação 29.

Após a adição dos CPs ao MXene, a capacitância dos eletrodos aumentou claramente. A capacitância aprimorada é provavelmente originada de uma contribuição pseudocapacitiva e melhor acessibilidade de íons à superfície do MXene [115]. Curiosamente, 10% PPy mostrou um declínio na capacitância em correntes específicas mais altas, um efeito comumente observado em eletrodos com alta contribuição pseudocapacitiva. Este resultado indica que o PPy contribui para o armazenamento de carga do material através de reações redox, removendo e inserindo H^+ a 0,2 V e -0,2 V, respectivamente [211]. Além disso, a atividade eletroquímica do PPy confirma que o CP está em seu estado dopado [115]. Por outro lado, o $Ti_3C_2T_x$ /PANI exibe capacidade de taxa semelhante à do $Ti_3C_2T_x$ puro, sugerindo uma menor contribuição pseudocapacitiva da PANI. Isso ocorre porque as reações redox da PANI ocorrem apenas em potenciais positivos $> 0,2 \text{ V}$ [177], estando fora da janela de potencial eletroquímico do MXene.

Curvas CV realizadas em diferentes taxas de varredura e curvas GCD obtidas com diferentes correntes específicas para 10% PANI e 10% PPy também são apresentadas no Apêndice B (Figura 67 e Figura 68). Maior concentração de CPs (15%) diminui a capacitância,

possivelmente devido à formação de uma espessa camada de polímero entre os flocos de $Ti_3C_2T_x$, comprometendo a condutividade eletrônica em toda a estrutura do MXene. Além disso, quantidades excessivas de DBSA, devido ao longo comprimento da sua cadeia, podem comprometer a difusão iônica limitando a ocorrência de processos redox.

A EIS foi usado para estudar a interface eletrólito/eletrodo e os mecanismos de carga/descarga. Os resultados obtidos são apresentados pelo gráfico de Nyquist na Figura 40d. Os espectros dos eletrodos são caracterizados por linhas retas em altas frequências e semicírculos em baixas frequências, como esperado para SCs. As curvas foram ajustadas pelo *software* ZView, utilizando o circuito mostrado no detalhe da Figura 40d. Circuito semelhante foi usado em trabalhos anteriores [168,212,213]. Os parâmetros do circuito são apresentados na Tabela 5, e a qualidade dos ajustes com os dados experimentais é representada por valores de χ^2 na ordem de 10^{-4} .

O circuito equivalente é representado por duas malhas RC em paralelo, em série com ESR. A ESR é atribuída principalmente à resistência do eletrólito e é obtida a partir do gráfico de Nyquist através do ponto onde a curva toca o eixo Z' em altas frequências [19]. Conforme mostrado na Tabela 5, o valor da ESR permaneceu praticamente constante entre as amostras ($\sim 0,8 \Omega$), decorrente da utilização do mesmo tipo de eletrólito em todos os experimentos.

A primeira malha do circuito representa fenômenos que ocorrem em altas frequências e é composta por um elemento de fase constante ($CPEI$), em paralelo com uma resistência à transferência de carga (R_{ct}) em série com um elemento de difusão Warburg (W). Este ramo possui a mesma estrutura do circuito de Randles, que descreve fenômenos de interface em sistemas eletroquímicos, porém, com $CPEI$ no lugar de um elemento elétrico de capacitância de dupla camada (C_{dl}) [69]. De acordo com Klem et al. [168], CPE pode ser interpretado como uma distribuição de constantes de tempo nos eletrodos, que pode surgir devido a: 1) falta de homogeneidade na superfície do eletrodo, como em materiais porosos; 2) regiões de filme com diferentes espessuras; e 3) reações redox associadas a processos de difusão. Além disso, Sun e Chen [169] apontam que $CPEI$ está associado a uma dupla camada não ideal, ou seja, efeitos dispersivos na capacitância. Matematicamente, a impedância do elemento CPE pode ser descrita pela equação 33 do Capítulo V.

CPE se comporta como um capacitor puro de capacitância Q quando $n = 1$. Por outro lado, quando $n = 0$, o CPE se comporta como um resistor. Se $n = 0,5$, o elemento CPE tem a mesma impedância que o elemento Warburg. A partir dos dados apresentados na Tabela 5, observa-se que a adição dos CPs reduz os fenômenos de dispersão na capacitância [171], indicado por uma variação de $n_1 = 0,6$ ($Ti_3C_2T_x$) a $n_1 = 1$ (10% PPy).

Outro parâmetro importante para caracterização de sistemas eletroquímicos é o valor R_{ct} , que é obtido pelo diâmetro do semicírculo na região de altas frequências. Este parâmetro representa a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Nota-se, através da Tabela 5, que este parâmetro é reduzido abruptamente após a adição dos CPs (de $1,6 \Omega$ para $Ti_3C_2T_x$ para $0,2 \Omega$ na amostra 10% PPy). Este resultado sugere maior acessibilidade aos íons, devido ao maior espaçamento entre as folhas MXene, redução nas distâncias de difusão e melhora na taxa de transferência de carga [19].

O elemento de Warburg W representa processos de difusão no eletrodo em frequências intermediárias [214]. Nas simulações deste trabalho utilizamos o elemento *Finite Space Warburg* (FSW), também conhecido como *Warburg-open* (Wo). A impedância FSW (Z_{FSW}) é dada pela equação 34, enquanto a constante de tempo de difusão T é dada pela equação 35 do capítulo V.

A Tabela 5 mostra que todas as amostras apresentaram valores de $P = 0,5$, indicando uma difusão Fickiana bem-comportada (ou seja, um processo difusivo que obedece à Lei de Fick) [171]. Além disso, nota-se uma redução no valor de T , de $7,71 \times 10^{-3} s$ ($Ti_3C_2T_x$) para $6,50 \times 10^{-3} s$ (10% PPy) e $4,40 \times 10^{-3} s$ (10% PANI), implicando que a adição dos CPs reduz o tempo de difusão. Por fim, nota-se que o coeficiente de Warburg também diminuiu após a adição dos CPs, variando de $2,3 \times 10^{-1} \Omega s^{-1/2}$ a $1,4 \times 10^{-1} \Omega s^{-1/2}$ e $1,3 \times 10^{-1} \Omega s^{-1/2}$ para amostras puras, 10% PANI e 10% PPy, respectivamente. Isso significa que a resistência à difusão iônica diminuiu após a adição de PANI e PPy [214], possivelmente devido ao maior espaçamento entre as camadas de MXene.

A segunda malha do circuito equivalente é composta por um CPE ($CPE2$) em paralelo com a resistência de fuga R_L (ou resistência à transferência de carga em baixa frequência), que normalmente é muito alta e pode ser desprezada no circuito [212]. O $CPE2$ pode estar associado a fenômenos pseudocapacitivos que persistem em baixas frequências [168]. Na Tabela 5

observa-se que a amostra 10% PPy apresenta o maior valor de Q_2 , indicando maior pseudocapacitância. Por outro lado, o menor valor de Q_2 é alcançado pelo eletrodo $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Valores de n_2 próximos de 0,5 indicam que estes fenômenos pseudocapacitivos surgem devido a processos de difusão. Desta forma, como esperado, os mecanismos de armazenamento de energia nos eletrodos MXene e MXene/CPs são altamente dependentes da faixa de frequência.

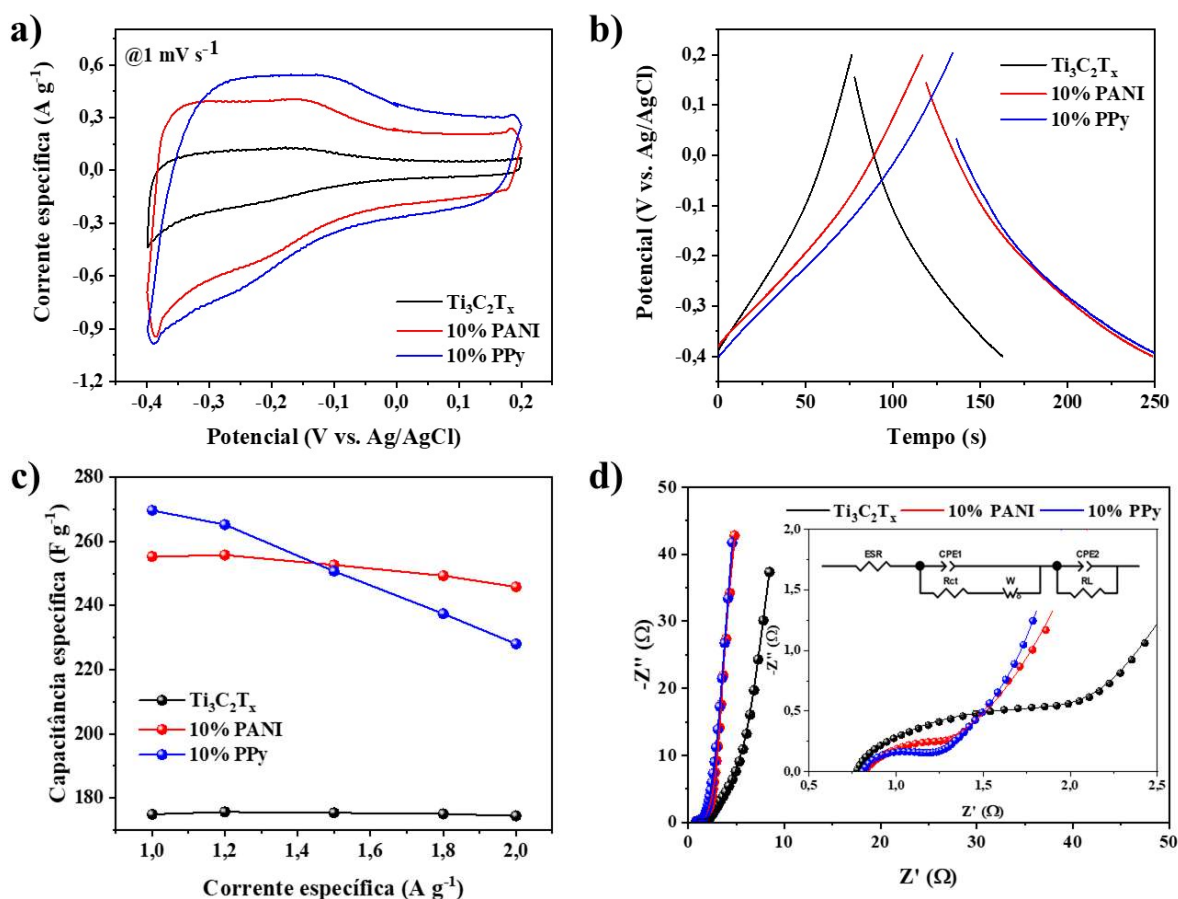


Figura 40. Caracterização eletroquímica dos eletrodos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 10% PANI e 10% PPy em sistema de 3E por (a) CV ($@1 \text{ mV s}^{-1}$), (b) GCD ($@1,0 \text{ A g}^{-1}$), (c) Capacidade de taxa e (d) gráfico de Nyquist.

Tabela 5. Valores dos componentes eletrônicos utilizados para ajuste das curvas EIS obtidos através do software ZView 2.0.

	$Ti_3C_2T_x$	10% PANI	10% PPy
ESR (Ω)	0,7	0,8	0,8
Q_1 ($10^{-3} \Omega^{-1} s^n$)	7,6	3,7	1,3
n_1	0,6	0,8	1,0
R_{ct} (Ω)	1,6	0,5	0,2
R ($10^{-1} \Omega s^{-1/2}$)	2,3	1,4	1,3
T ($10^{-3} s$)	7,1	4,4	6,5
P	0,5	0,5	0,5
Q_2 ($10^{-2} \Omega^{-1} s^n$)	5,7	7,5	17,3
n_2	0,7	0,7	0,5
R_L (Ω)	6,6	1,4	1,5
χ^2 (10^{-4})	7,3	3,7	2,8

Com base em estudos anteriores, o armazenamento eletroquímico em $Ti_3C_2T_x$ pode ser separado em três componentes: 1) uma contribuição faradaica do lento processo de inserção de íons H^+ , limitado pela difusão iônica; 2) uma contribuição faradaica da rápida transferência de carga promovida pela mudança no estado de oxidação do Ti; e 3) a contribuição não faradaica da dupla camada elétrica [78,105]. Desta forma, uma análise eletroquímica das diferentes respostas cinéticas poderá fornecer uma melhor compreensão dos mecanismos de carga/descarga nos eletrodos de $Ti_3C_2T_x$ /CPs. Ardizzzone et al. [28] desenvolveu um método para separar o processo de reação de superfície rápida e o processo controlado por difusão mais lento. Neste método, assume-se que a contribuição da superfície *interna* depende da velocidade de varredura (devido à menor acessibilidade dos locais redox) e que a contribuição da superfície *externa* não varia com a velocidade de varredura [105]. Para estimar a capacitância da superfície, a carga q é extrapolada para uma velocidade de varredura infinitamente rápida em

uma curva q vs. $v^{-1/2}$. Quando $v \rightarrow \infty$, a contribuição do processo controlado por difusão é eliminada, e a interceptação no eixo y é a contribuição da carga superficial q_s . A carga total máxima q_t pode ser obtida a uma velocidade de varredura infinitamente lenta. Para fazer isso, o gráfico q^{-1} vs. $v^{1/2}$ foi construído e o valor da interceptação no eixo y é q_t . A Figura 41a mostra os valores obtidos para os eletrodos $Ti_3C_2T_x$, 10% PANI e 10% PPy pelo método de Trasatti. O eletrodo 10% PANI apresentou capacitância superficial e capacitância total de 187,5 e 241 F g⁻¹, enquanto o eletrodo 10% PPy apresentou 135,8 e 340,1 F g⁻¹, valores superiores ao do $Ti_3C_2T_x$ (99,3 e 151,5 F g⁻¹). Conforme discutido anteriormente, o aumento da capacitância superficial pode ser atribuído aos CPs atuando como espaçadores, o que impediu o reempilhamento do $Ti_3C_2T_x$, aumentou o espaçamento entre camadas e proporcionou maior área superficial ativa. Assim, a adição de CPs favoreceu reações eletroquímicas mais rápidas, resultando em um aumento tanto da capacitância total quanto da capacitância superficial, o que incluiu a contribuição da dupla camada elétrica e de todas as reações faradaicas rápidas que não são limitadas pela difusão [105]. Além disso, o eletrodo 10% PPy apresentou capacitância de 204,3 F g⁻¹ relacionada a processos controlados por difusão, consideravelmente maior que o eletrodo MXene puro (52,2 F g⁻¹). Este resultado é consistente com discussões anteriores e está relacionado a uma contribuição pseudocapacitiva do $Ti_3C_2T_x$, uma vez que o maior espaçamento entre as camadas proporciona maior acessibilidade às terminações superficiais para a formação de Ti—O, bem como reações redox associadas ao PPy [211]. Conforme discutido anteriormente, a contribuição pseudocapacitiva após a adição de PANI é menor devido à janela de potencial eletroquímico utilizada, onde não são observados processos de oxidação/redução para este CP.

Em materiais pseudocapacitivos, a relação entre a corrente i e a velocidade de varredura v pode ser descrita pelas equações [19,105]:

$$i = av^b \quad 36$$

$$\log i = \log a + b \log v \quad 37$$

onde a e b são parâmetros variáveis. O valor de b pode ser determinado pela inclinação do gráfico de $\log i$ vs. $\log v$. Idealmente, o expoente b tem um valor de 0,5 para processos redox controlados por difusão e de 1 para reações de superfície [19,105]. A Figura 41b mostra como o valor de b depende do potencial da amostra. Para potenciais positivos, o valor de b entre 0,85

e 1,0 indica que a cinética dos eletrodos foi predominantemente controlada por processos de superfície. Porém, para potenciais mais negativos, pode-se observar uma contribuição relevante dos processos de difusão. Observe que o eletrodo 10% PPy apresenta valores próximos de $b = 0,5$, indicando uma grande contribuição dos processos de difusão.

Para obter uma visão mais profunda dos mecanismos de armazenamento de energia, o método de Dunn pode ser usado [173]. Este método deconvolui as reações de superfície e processos de difusão para uma corrente em um determinado potencial V , com base nas equações:

$$i(V) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad 38$$

$$\frac{i(V)}{v^{1/2}} = k_1v^{1/2} + k_2 \quad 39$$

onde $i(V)$, k_1v , $k_2v^{1/2}$ são, respectivamente, a corrente em um potencial fixo e as correntes controladas pelas reações de superfície e de difusão. Assim, ao determinar k_1 e k_2 , pode-se quantificar a fração da corrente devida a cada uma dessas contribuições. Desta forma, a Figura 41c mostra que a adição dos CPs leva a uma grande contribuição de corrente devido a processos de intercalação pseudocapacitiva. Isto indica que a adição de polímeros reduz o valor de R_{ct} , como mostrado nos dados do EIS, facilitando a protonação e a mudança no estado de oxidação do Ti. Além disso, no caso do PPy, a corrente pseudocapacitiva observada também possui contribuições pelas reações redox que ocorrem no próprio CP. Este aumento pode estar associado a uma maior exposição da área ativa, uma transferência de elétrons mais rápida e um menor comprimento de difusão dos íons [78,105].

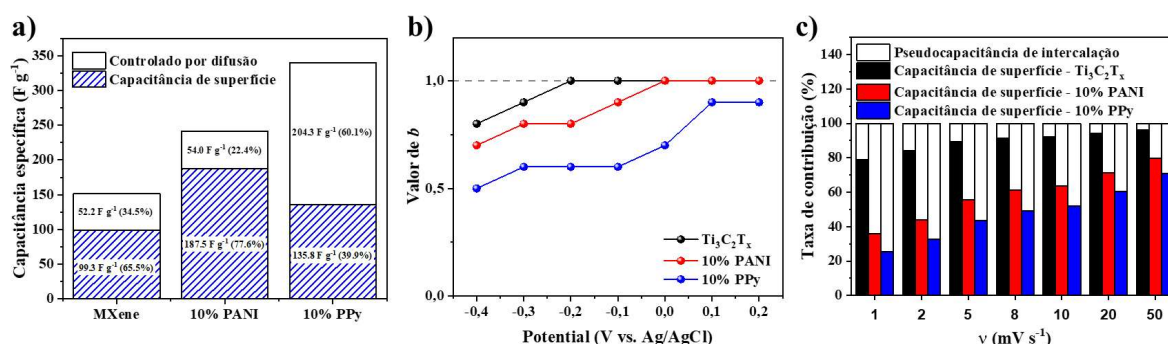


Figura 41. Análise de armazenamento de carga por (a) método de Trasatti, (b) valor b e (c) método de Dunn.

Para estudar ainda mais a aplicação potencial dos eletrodos $Ti_3C_2T_x$ /CPs, dispositivos simétricos de estado sólido foram fabricados e estão ilustrados na Figura 42a. Figura 42b-e mostram as caracterizações eletroquímicas realizadas nesses dispositivos com adição de 10% em peso de PANI e PPy. A janela de potencial de 0,6 V foi definida para o dispositivo com base em medições eletroquímicas em um sistema de três eletrodos e considerando que estudos anteriores mostram que dispositivos simétricos de $Ti_3C_2T_x$ são propensos à oxidação em potenciais anódicos superiores a 0,6 V [206].

A Figura 42b mostra as curvas GCD obtidas a uma corrente de carga/descarga de 0,2 A g^{-1} para dispositivos baseados em $Ti_3C_2T_x$ e $Ti_3C_2T_x$ /CPs. O comportamento pseudocapacitivo é evidenciado pelo formato das curvas GCD, que também pode ser demonstrado pelos perfis CV a 50 $mV s^{-1}$ (Apêndice B, Figura 69). Valores de capacitância específicos obtidos a partir das curvas CV também estão apresentados nesta mesma figura. Curvas CV e GCD obtidas em diferentes taxas de varredura e correntes específicas para $Ti_3C_2T_x$, 10% PANI e 10% PPy são mostradas na Figura 70, Figura 71 e Figura 72 do Apêndice B, respectivamente. O formato pseudocapacitivo das curvas CV é mantido mesmo em uma alta velocidade de varredura de 1000 $mV s^{-1}$, o que é atribuído à boa condutividade elétrica e rápida difusão de íons nos $Ti_3C_2T_x$ e $Ti_3C_2T_x$ /CPs.

A Figura 42c mostra a capacidade de taxa e os valores de capacitância específicos obtidos a partir das curvas GCD em diferentes correntes específicas. Como esperado, a adição dos CPs levou a um aumento na capacitância em relação ao dispositivo puro, sendo 72% maior após adição de PANI ($32,9 \pm 2,9 F g^{-1}$ a 0,2 A g^{-1}) e 208% maior após adição de PPy ($58,8 \pm 1,9 F g^{-1}$ a 0,2 A g^{-1}). Quando a corrente de carga/descarga aumenta de 0,2 para 1,2 A g^{-1} , 46% e 42% da capacitância da amostra 10% PANI e 10% PPy, respectivamente, são mantidas, mostrando capacidade de taxa relativamente boas.

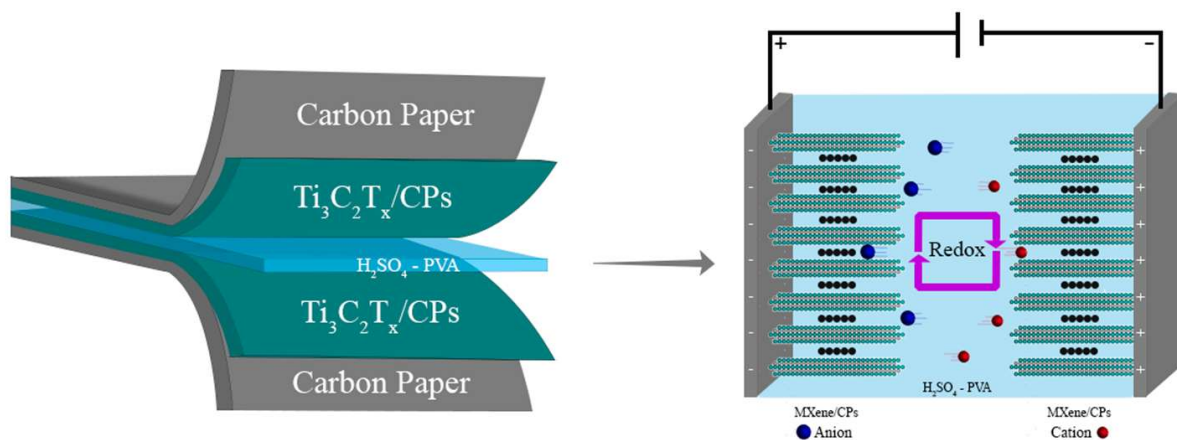
O gráfico Ragone para SCs $Ti_3C_2T_x$ e $Ti_3C_2T_x$ /CPs é mostrado na Figura 42d. Os valores de energia específica foram maiores para amostras com CPs devido à sua maior capacitância. O maior valor de energia específica foi obtido para o dispositivo à base de 10% PPy, atingindo $2,4 \pm 0,1 Wh kg^{-1}$. Melhor desempenho poderia ser obtido substituindo o eletrólito aquoso por eletrólitos orgânicos ou líquidos iônicos, o que permitiria um aumento considerável na janela de potencial do dispositivo [215], ou montando dispositivos assimétricos utilizando $Ti_3C_2T_x$ /CPs apenas como eletrodo negativo. Porém, neste estudo, optamos por utilizar um

eletrólito à base de água devido à sua baixa toxicidade. Também fabricamos um dispositivo simétrico simples, pois nosso objetivo era mostrar o efeito dos CPs no MXene.

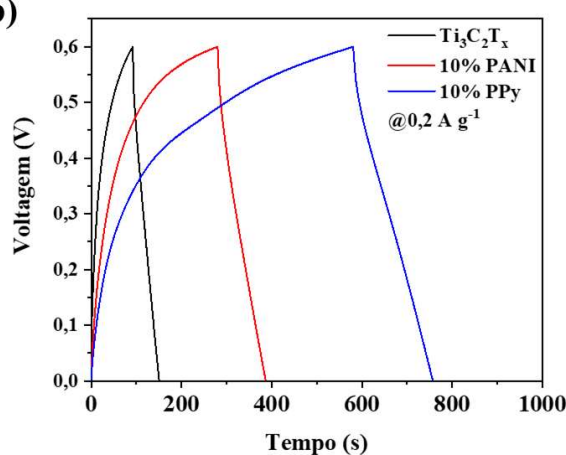
A estabilidade durante longos ciclos em condições de trabalho é um aspecto relevante para os SCs. Com base nesta premissa, testes de estabilidade de ciclagem de dispositivos baseados em $Ti_3C_2T_x$ e $Ti_3C_2T_x$ /CPs foram realizados a partir de 5000 ciclos de CV a 200 mV s^{-1} (Figura 42e). O dispositivo baseado em $Ti_3C_2T_x$ apresentou uma diminuição considerável da capacitância para apenas 88% do seu valor inicial após 5000 ciclos. Essa redução no desempenho pode ser atribuída ao reempilhamento de folhas adjacentes de MXene, o que reduz o acesso de íons eletrolíticos à área eletroativa do material [88]. Quando os CPs foram adicionados, foi observada uma melhoria considerável na retenção da capacitância do dispositivo, atingindo 100% e 98% do seu valor inicial após 5000 ciclos CV para 10% PANI e 10% PPy, respectivamente. A excelente estabilidade pode ser atribuída à presença de CPs solúveis em água que atuam como espaçadores entre folhas adjacentes de $Ti_3C_2T_x$, evitando seu reempilhamento [105,115,117,197]. Além disso, como as reações redox são altamente reversíveis, a inserção de PANI e PPy entre folhas de $Ti_3C_2T_x$ facilita o transporte de íons e elétrons, além de fornecer uma grande superfície eletroativa durante os processos de carga e descarga [115].

Em resumo, os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a adição de CPs aumentou a capacitância específica e a densidade de energia dos eletrodos de $Ti_3C_2T_x$. Além disso, foi observada uma melhoria significativa no seu ciclo de vida, como para o eletrodo 10% PANI, que apresentou retenção de capacitância impressionante de 100% após 5000 ciclos de carga/descarga. Este resultado é competitivo com outros SCs simétricos de alto desempenho relatados na literatura baseados em $Ti_3C_2T_x$, como mostrado na Tabela 6, que apresenta uma comparação de retenções de capacitância para os $Ti_3C_2T_x$ /CPs fabricados neste trabalho com alguns dos SCs $Ti_3C_2T_x$ de melhor desempenho relatados na literatura.

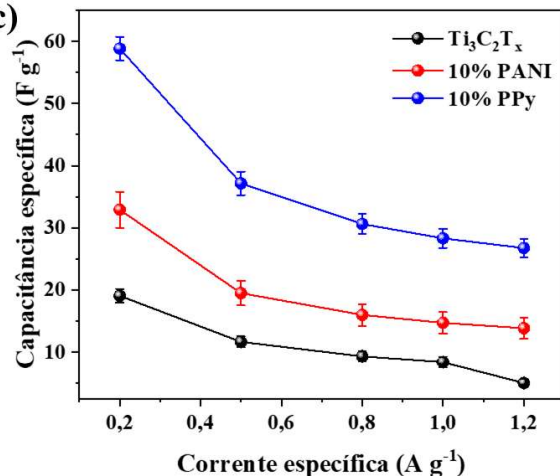
a)



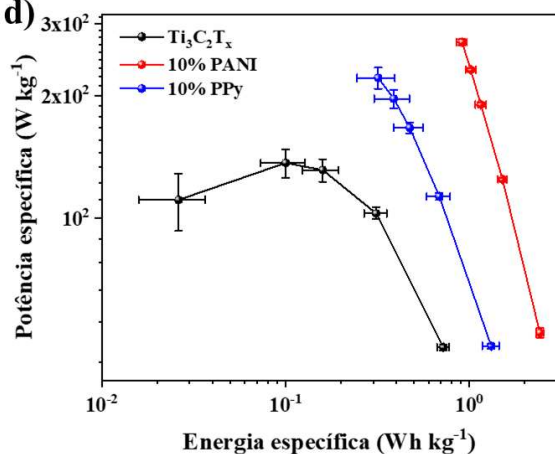
b)



c)



d)



e)

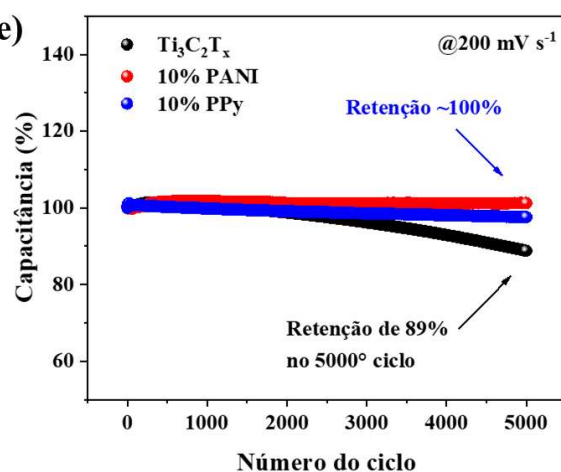


Figura 42. Caracterização eletroquímica dos dispositivos $Ti_3C_2T_x$, 10% PANI e 10% PPy SCs, realizada em sistema de 2E. (a) Representação esquemática do dispositivo simétrico de estado sólido, (b) curvas GCD a $0,2 \text{ A g}^{-1}$, (c) capacitância específica versus corrente de descarga, (d) gráfico de Ragone calculado a partir das curvas GCD e (e) 5000 ciclos de teste de estabilidade cíclica.

Por outro lado, também fica claro que existe uma tendência de redução do valor de capacitância específica quando se utiliza ácido orgânico como dopante. Embora nossos eletrodos $Ti_3C_2T_x$ /PANI tenham mostrado uma capacitância de 255 F g^{-1} , os resultados relatados por Wang et al. [117] apresentaram 560 F g^{-1} . A menor capacitância do nosso eletrodo pode estar associada a dois fatores: 1) diminuição da cristalinidade e condutividade da PANI dopada com ácidos orgânicos [178]; e 2) porque o processo de dopagem do polímero é muito mais lento em ácidos com alto peso molecular, o que limita os processos redox [177].

Também comparamos nossos resultados com outro sistema similar contendo CPs dopados com ácidos orgânicos. Zhu et al. [216] relataram eletrodos PPy/ $Ti_3C_2T_x$ dopados com p-toluenossulfonato de sódio em $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, mostrando capacitância específica de 458 F g^{-1} e um ciclo de vida de 73,68% após 4000 ciclos. Nosso eletrodo $Ti_3C_2T_x$ /PPy dopado com DBSA mostrou uma capacitância específica menor (270 F g^{-1}), mas uma melhoria significativa na estabilidade cíclica alcançando 98% de retenção de capacitância após 5.000 ciclos. A melhor estabilidade em nosso trabalho pode ser explicada pelo efeito estérico das cadeias longas do DBSA evitando a hidrólise da estrutura da imina [177]. Por outro lado, a cadeia alifática mais longa do DBSA, quando comparada ao p-toluenossulfonato de sódio, também pode dificultar a penetração do íon no nanocompósito, comprometendo a capacitância. No entanto, para ter uma visão mais profunda sobre a diminuição da capacitância do nosso eletrodo em comparação com aqueles contendo p-toluenossulfonato de sódio ou outros CPs dopados com ácidos orgânicos, mais investigações sobre métodos e parâmetros de síntese para preparação de materiais e eletrodos devem ser abordadas, o que deixamos como perspectiva para trabalhos futuros.

Tabela 6. Comparação entre vários SCs baseados em $Ti_3C_2T_x$ /CPs reportados na literatura.

Eletrodo	Eletrólito	Dopante	Capacitância específica	Ciclo de vida	Ref
$Ti_3C_2T_x$	6 M KOH	-	47 F g ⁻¹ (0,5 A g ⁻¹)	80% (5000 cycles)	[217]
$Ti_3C_2T_x$ /PPy	1 M Na ₂ SO ₄	HCl	184 F g ⁻¹ (2 mV s ⁻¹)	79.41% (4000 cycles)	[218]
PANI- $Ti_3C_2T_x$	1 M Na ₂ SO ₄	HCl	164 F g ⁻¹ (2 mV s ⁻¹)	96% (3000 cycles)	[219]
PPy/ $Ti_3C_2T_x$	1 M H ₂ SO ₄	Flúor	416 F g ⁻¹ (5 mV s ⁻¹)	92% (25000 cycles)	[115]
PANI/MXene	1 M H ₂ SO ₄	HCl	560 F g ⁻¹ (5 mV s ⁻¹)	87.5% (5000 cycles)	[117]
N- Ti_3C_2 /PANI	0,5 M H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	228 F g ⁻¹ (5 mV s ⁻¹)	85% (1000 cycles)	[220]
MXene/PANI	7 M KOH	HCl	563 F g ⁻¹ (0,5 A g ⁻¹)	95.3% (10000 cycles)	[110]
PPy/ $Ti_3C_2T_x$	1 M H ₂ SO ₄	Na-PTSA	458 F g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	73.68% (4000 cycles)	[216]
PPy/I- Ti_3C_2	0,5 M H ₂ SO ₄	PTSA	203 mF cm ⁻² (1 mA cm ⁻²)	100% (20000 cycles)	[221]
$Ti_3C_2T_x$ /PANI	1 M H ₂ SO ₄	DBSA	255 F g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	100% (5000 cycles)	Este trabalho
$Ti_3C_2T_x$ /PPy	1 M H ₂ SO ₄	DBSA	270 F g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	98% (5000 cycles)	

6.4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, fabricamos tintas aquosas de $Ti_3C_2T_x$, incorporando PANI e PPy dispersíveis em água dopadas com o ácido orgânico DBSA, visando aplicação como eletrodos em SCs. XRD mostrou que os CPs foram alocados entre as folhas de MXene. Espectros XPS mostraram um aumento da protonação dos CPs, sugerindo que os grupos funcionais do $Ti_3C_2T_x$

podem atuar como dopantes para os polímeros. O aumento do espaçamento entre camadas e a condutividade aprimorada do $Ti_3C_2T_x$ /CP melhoraram o desempenho eletroquímico, como mostrado pelas medições em configuração de 3E. A concentração ideal de CPs (10% em massa) aumentou a capacitância de 175 F g^{-1} ($Ti_3C_2T_x$) para 255 F g^{-1} ($Ti_3C_2T_x$ /PANI) e 270 F g^{-1} a 1 A g^{-1} ($Ti_3C_2T_x$ /PPy). Investigações dos mecanismos de armazenamento de energia pelos métodos de Trasatti e Dunn revelaram que os CPs aumentam a contribuição capacitiva em termos de capacitância superficial, indicando uma maior área eletroativa exposta, transferência de elétrons mais rápida e menor distância de difusão dos íons quando comparado ao $Ti_3C_2T_x$ puro. Além disso, $Ti_3C_2T_x$ /PPy apresentou maior contribuição da característica de pseudocapacitância, atribuída às reações redox favoráveis do CP na janela de potencial eletroquímica.

Tendência semelhante foi observada pelos SCs simétricos de estado sólido baseados em eletrodos $Ti_3C_2T_x$ e $Ti_3C_2T_x$ /CPs, nos quais PANI e PPy aumentaram a capacitância específica em 72% e 208%, respectivamente. A estabilidade cíclica dos dispositivos também exibiu uma retenção de capacitância impressionante após ciclos de 5000 ciclos CV, de 100% e 98% para PANI e PPy, respectivamente, contra apenas 88% do dispositivo preparado com $Ti_3C_2T_x$ puro. Estes resultados indicam que as nanopartículas poliméricas dopadas com o ácido orgânico DBSA atuaram como espaçadores intercamadas eficazes, evitando o reempilhamento do MXene durante os ciclos de carga e descarga.

Em conclusão, demonstramos um método viável para fabricar eletrodos $Ti_3C_2T_x$ /CPs eficientes e mais estáveis para SCs. A utilização de PANI e PPy dispersíveis em água como aditivos, além de aumentar a capacitância e estabilidade dos SCs, proporciona uma alternativa ambientalmente amigável para a montagem do dispositivo, além de redução de custos.

CAPÍTULO VII

MELANINA FUNCIONALIZADA COM ENXOFRE PARA SUPERCAPACITORES

Neste capítulo, é apresentado um recorte do trabalho *Enhancing Charge Storage in Melanin via Sulfur Functionalization for Supercapacitors Applications*, publicado na *Journal of Energy Storage* em janeiro de 2026. Este estudo foi desenvolvido durante o estágio de pesquisa no exterior do autor desta tese, realizado na Toronto Metropolitan University, sob supervisão da Profa. Hadis Zarrin. Além disso, o trabalho foi apresentado em formato oral durante o XXIII *Brazilian Materials Research Society Meeting*, sendo premiado como melhor apresentação oral do simpósio *R - Hybrid Materials and Devices for Energy Conversion and Storage*.

7.1. MOTIVAÇÃO

Embora a melanina possua propriedades físico-químicas notáveis, sua aplicação ainda é desafiadora devido à sua heterogeneidade química e baixa solubilidade em solventes comuns [222]. Essas limitações tornam-se ainda mais pronunciadas em melaninas obtidas de fontes naturais, que frequentemente apresentam baixa reprodutibilidade e limitada possibilidade de modulação estrutural. Nesse contexto, melaninas sintéticas surgem como uma plataforma mais versátil, permitindo maior controle das condições reacionais e da arquitetura molecular.

Nesse sentido, o grupo do Prof. Graeff sintetizou melaninas sulfonadas por meio da oxidação de 3,4-Dihidroxifenil-DL-alanina (DL-DOPA) utilizando peróxido de benzoíla em dimetilsulfóxido (DMSO). Durante esse processo, a oxidação do DMSO gera anidrido metanossulfônico, que subsequentemente funcionaliza os grupos hidroxila fenólicos e os átomos de nitrogênio dos monômeros DHI e DHICA com grupos sulfonados [132,223], Figura 23. A introdução desses grupos sulfonados aumenta a homogeneidade da melanina, melhorando sua estabilidade térmica, biocompatibilidade e solubilidade em solventes orgânicos, como DMSO, dimetilformamida e 1-metil-2-pirrolidona (NMP).

Essa estratégia de funcionalização está alinhada com avanços recentes em materiais carbonosos dopados com enxofre, os quais têm demonstrado melhorias significativas no desempenho eletroquímico para aplicações em armazenamento de energia. Do ponto de vista químico, a dopagem com enxofre pode alterar significativamente a estrutura cristalina e eletrônica de materiais à base de carbono, aumentando sua condutividade elétrica, estabilidade química, polaridade superficial e propriedades doadoras de elétrons [224]. O enxofre é conhecido por apresentar grupos reativos ricos em elétrons que, quando incorporados à estrutura carbônica como grupos funcionais superficiais, modificam a superfície do material,

melhoram a cinética de transferência de carga e aumentam a capacitância [225]. Devido ao seu maior raio atômico em comparação ao carbono, os átomos de enxofre tendem a se projetar para fora da estrutura plana de carbono. A presença de pares de elétrons livres nos átomos de enxofre atua cataliticamente, induzindo modificações locais na densidade eletrônica de estados. Essas alterações podem acelerar a reatividade de materiais carbonosos dopados com enxofre. Além disso, a incorporação de enxofre na rede carbônica promove o alargamento e a abertura do *bandgap* eletrônico. Em conjunto, essas modificações estruturais e eletrônicas favorecem a polarização dos eletrodos, melhorando seu desempenho em aplicações de armazenamento de energia.

Como consequência da dopagem com enxofre, a incorporação de grupos funcionais contendo enxofre, como tióis, sulfetos ou ácidos sulfônicos, em estruturas carbonosas introduz sítios redox faradaicos adicionais, aumentando significativamente a capacidade de armazenamento de energia [224]. Esses materiais também se beneficiam de excelente estabilidade química e química superficial ajustável, favorecendo melhor cinética de transferência de carga e maior compatibilidade com o eletrólito. Por exemplo, Kim *et al.* [226] demonstraram que a dopagem com enxofre em nanotubos de carbono via deposição química a vapor melhora o desempenho eletroquímico, alcançando capacitância específica de $120,2 \text{ F g}^{-1}$ devido ao aumento da condutividade e aos efeitos pseudocapacitivos. De forma semelhante, Lv *et al.* [227] reportaram que eletrodos de grafeno/MnOx funcionalizados com enxofre atingiram 1311 F g^{-1} a $0,5 \text{ A g}^{-1}$, beneficiando-se da interação sinérgica entre enxofre e MnOx. Parveen *et al.* [228] mostraram ainda que a dopagem com enxofre em grafeno aumentou o espaçamento interlamelar e a atividade redox, resultando em densidade de energia de 160 Wh kg^{-1} (a 5161 W kg^{-1}) com retenção de capacitância de 92% após 1500 ciclos.

Apesar do potencial da melanina sulfonada para a fabricação de eletrodos mais homogêneos e com desempenho eletroquímico aprimorado, suas propriedades permanecem inexploradas em dispositivos de armazenamento de energia. Investigar sua aplicação nesse contexto permite uma comparação direta com sistemas baseados em melanina não funcionalizada, fornecendo informações relevantes sobre o impacto da sulfonação no desempenho eletroquímico.

Neste trabalho, apresentamos a aplicação de melanina sulfonada em supercapacitores. Nossos resultados demonstram que melaninas sulfonadas apresentam capacitância específica

significativamente superior em comparação às melaninas sintéticas não funcionalizadas, atingindo valores de até 428,4 F g⁻¹. Esse aumento de capacitância pode ser atribuído à maior contribuição pseudocapacitiva do material. Além disso, variações na rota sintética mostraram-se capazes de modular a densidade de grupos sulfonados e outras características estruturais, como a concentração de funcionalidades carboxílicas, impactando diretamente a capacidade de armazenamento de carga.

7.2. EXPERIMENTAL

7.2.1. MATERIAIS

DL-DOPA, DMSO (99,9%), peróxido de benzoíla (75,0–80,0%), hidróxido de amônio (NH₄OH, 28%), acetonitrila (99,9%), carvão ativado (AC, NORIT® A SUPRA EUR USP), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF, Mw = 534.000 g mol⁻¹), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, diâmetro de 50–90 nm, >95% em base de carbono), solução tampão de acetato de sódio (CH₃COONa, pH 5,2, 3 M) e água deionizada (ASTM Tipo II) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. NMP (Mw = 99,13 g mol⁻¹, >99,0%) foi obtido da Tokyo Chemical Industry (TCI). Carbon black (CB, VULCAN® XC72) foi fornecido pela CABOT. Papel filtro (Whatman Grade 995 qualitative filter papers) foi adquirido da Avantor Science Central. Todos os componentes para células moeda CR2032 foram adquiridos da Tob Machine, enquanto o tecido de carbono (Hydro-LAT 1400) foi obtido da Fuel Cell.

7.2.2. SÍNTESE DOS PÓS DE MELANINA FUNCIONALIZADA

Melanina sulfonada foi sintetizada seguindo procedimento previamente reportado [132,134,229]. Em uma síntese típica da melanina sulfonada padrão (SMel), 1,50 g de DL-DOPA e 0,93 g de peróxido de benzoíla foram dissolvidos em 200 mL de DMSO em um balão de fundo chato. A mistura foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente (~27 °C) por 57 dias. Para purificação, a temperatura da reação foi elevada para 140 °C até que a solução atingisse ¼ do volume inicial. Após o resfriamento à temperatura ambiente, 150 mL de acetonitrila foram adicionados à solução concentrada. A nova solução foi mantida em repouso por 2 dias para separar a SMel dos subprodutos sintéticos. Em seguida, a solução foi centrifugada a 2500 rpm por 15 min e o precipitado foi seco a 90 °C por dois dias para obtenção do pó de SMel.

Melanina sulfonada sintetizada sob temperatura (SMel-T) foi obtida de maneira semelhante à SMel, porém mantendo-se a mistura sob agitação magnética em banho de silicone a temperatura controlada de 100 °C por onze dias em refluxo.

Melanina sulfonada sintetizada sob pressão de O₂ de 8 atm (SMel-P) foi preparada a partir da dissolução de 0,45 g de DL-DOPA em 60 mL de DMSO dentro de um reator de aço inoxidável com capacidade de 100 mL. A pressão interna do reator foi mantida em 8 atm utilizando gás O₂ (99,5% de pureza), enquanto a solução permaneceu sob agitação magnética por três dias. O processo de purificação e extração do pó de SMel-P foi realizado de maneira semelhante ao utilizado para SMel.

Para fins de comparação, a melanina não funcionalizada (Mel) foi sintetizada seguindo um procedimento previamente reportado na literatura [230]. Tipicamente, 1 g de DL-DOPA foi dissolvido em 200 mL de água Milli-Q. Para ajustar o pH da mistura para a faixa entre 8 e 10, foram adicionados 1,4 mL de hidróxido de amônio. A solução foi mantida sob agitação a 27 °C e borbulhada utilizando uma bomba de ar por três dias. Para extração e purificação, a solução foi transferida para uma membrana de diálise de 3500 MWCO, utilizando água Milli-Q como dialisato, o qual foi substituído diariamente até que nenhuma mudança adicional de coloração fosse observada, processo que levou cerca de seis dias. A solução foi então seca em estufa a 90 °C por dois dias, resultando em um pó preto de Mel.

7.2.3. PREPARO DOS ELETRODOS DE MELANINA

Tintas de melanina sulfonada foram preparadas pela mistura dos pós de melanina sulfonada com carbon black (CB) condutor na proporção de 4:1. Tipicamente, 32 mg de melanina sulfonada e 8 mg de CB foram dispersos em 2 mL de DMSO (20 mg mL⁻¹). A mistura foi submetida a 20 min de banho ultrassônico e 30 min de agitação magnética a 35 °C para garantir completa dissolução dos materiais. A tinta de melanina não funcionalizada foi preparada utilizando o mesmo procedimento, porém empregando água como solvente. Nenhum ligante foi utilizado tanto para a melanina sulfonada quanto para a melanina não sulfonada.

Os eletrodos de melanina foram preparados pela deposição da tinta de melanina sobre tecido de carbono (6 cm × 4 cm, 24 cm²) utilizando a técnica de doctor blade (MTI Corporation, MSK-AFA-HC100). O tecido de carbono foi previamente limpo em acetona e álcool isopropílico por banho ultrassônico durante 10 min e, posteriormente, seco em estufa a vácuo a 60 °C por 30 min. A altura da lâmina foi ajustada para 50 µm. Um volume total de 2 mL da

solução foi utilizado para formar um menisco entre a lâmina e o tecido de carbono, sendo a deposição realizada a uma velocidade de 20 mm s^{-1} . O eletrodo foi então seco em estufa a vácuo a 90°C por 2 h, resultando em uma massa de 1 mg cm^{-2} . Essa massa foi determinada pela pesagem do tecido de carbono antes e após a deposição dos materiais e, portanto, corresponde apenas à massa do material ativo. Os eletrodos foram armazenados em condições ambiente e posteriormente utilizados nas caracterizações eletroquímicas. A Figura 43 ilustra o processo de fabricação dos eletrodos à base de melanina.

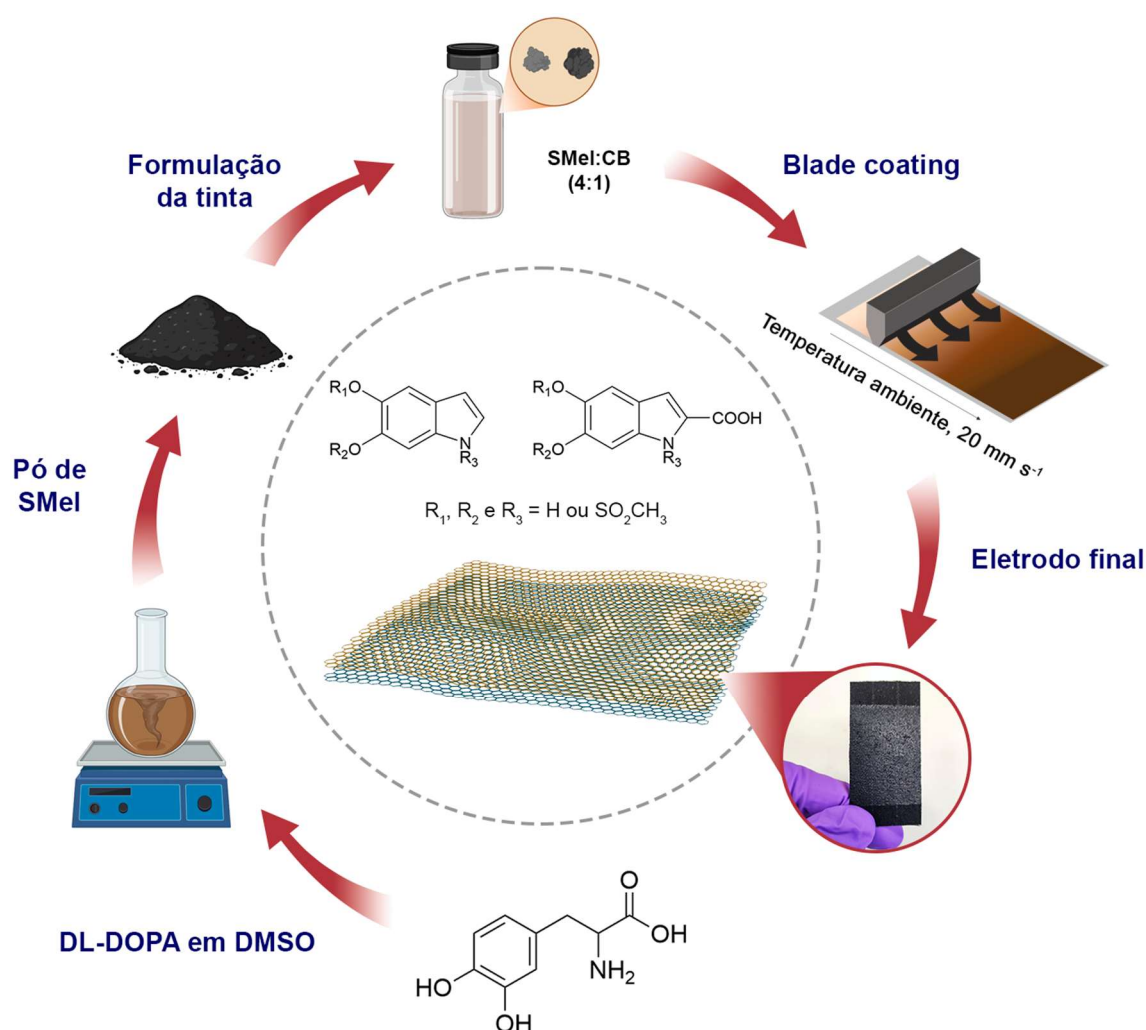


Figura 43. Representação esquemática do processo de fabricação de eletrodos à base de melanina sulfonada.

7.2.4. PREPARO DOS ELETRODOS DE CARVÃO ATIVADO

Tintas de carvão ativado foram preparadas pela mistura de AC/PVDF/CB/MWCNT na proporção 8/1/0,5/0,5 em NMP. Inicialmente, 500 mg de PVDF foram dissolvidos em 100 mL de NMP sob agitação magnética a 70°C por 1 h. Em seguida, 250 mg de CNT, 250 mg de CB

e 4 g de AC foram adicionados sequencialmente, mantendo-se a agitação magnética por mais 1 h. A mistura foi então submetida a banho ultrassônico por 2 h. Por fim, a dispersão foi tratada com um sonicador de ponteira (VCX-750 Vibra-Cell™ Ultrasonic Liquid Processors, 20 kHz, amplitude de 40%) por 20 minutos, e a tinta resultante foi utilizada na preparação dos eletrodos de AC.

Os eletrodos de AC foram preparados por deposição da tinta sobre um espaçador de aço inoxidável 316 utilizando a técnica de drop casting. Um volume de 40 μL foi depositado uniformemente sobre a superfície do espaçador e, em seguida, seco durante a noite em estufa a vácuo a 170 °C, resultando em uma massa de 1 mg cm^{-2} .

7.2.5. CARACTERIZAÇÃO DAS MELANINAS

Experimentos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) contínua em estado sólido foram realizados utilizando um espectrômetro MiniScope MS300 (Magnettech) operando na banda X. A frequência de micro-ondas foi registrada com um contador de frequência RF Agilent Frequency Counter 53181A, utilizando potência de micro-ondas de 0,10 mW. Para calibração do valor de g, utilizou-se 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH, $g = 2,0036$) como padrão de referência.

Espectros Raman foram obtidos utilizando um sistema BWS465-532H i-Raman Plus 532H, equipado com laser de 532 nm (10% de potência), tempo de exposição de 30 s e 5 acumulações, em modo estático sob condições ambientes.

Os difratogramas de difração de raios X (DRX) foram coletados utilizando um difratômetro Rigaku D/MAX-2100/PC equipado com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) e filtro de Ni para supressão das contribuições de $\text{K}\beta$. As medidas foram realizadas no modo pó (configuração $2\theta/\theta$), com velocidade de varredura de 1° min^{-1} .

Uma solução de 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ foi preparada em DMSO para as melaninas sulfonadas e em água Milli-Q para a melanina não funcionalizada, sendo ambas mantidas sob agitação magnética por 1 h. Medidas de absorção no UV-Vis foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UVmini-1240 com cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm.

Espectros de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (ATR-FTIR) foram registrados utilizando um espectrofotômetro Bruker Vertex 70, na faixa de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas em um sistema K-alpha XPS (Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, Reino Unido), utilizando fonte de excitação $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV), tamanho de spot de 400 μm (elipse 2:1, sendo o eixo maior correspondente ao tamanho informado). Uma fonte de inundação de elétrons/íons de baixa energia (Ar) foi utilizada para neutralização de carga. Os espectros survey foram adquiridos com energia de passagem de 200 eV, utilizando densidade de pontos de 1 eV por passo no eixo de energia, visando identificar todas as espécies detectáveis na superfície. As varreduras regionais foram realizadas em alta resolução energética (energia de passagem de 50 eV), com densidade de pontos de 0,1 eV entre pontos. O tempo de permanência para aquisição dos espectros foi de 50 ms. Os dados de XPS foram analisados utilizando o software CasaXPS, empregando a energia de ligação do C 1s (284,6 eV) como referência energética. Foi utilizado fundo Shirley, e os espectros foram ajustados com funções mistas Gaussiana-Lorentziana contendo 30% de caráter Lorentziano (GL(30)).

Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM) foram obtidas utilizando um microscópio JEOL JSM-IT500HR, equipado com detector de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) JEOL X-74212U4L2Q para análise química.

Análise termogravimétrica (TG) foi realizada utilizando um analisador térmico NETZSCH STA 409 sob atmosfera de nitrogênio (70 mL min^{-1}), na faixa de temperatura de 30 a 800 °C, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A massa de amostra utilizada em cada medida foi de aproximadamente 5 mg. Os resultados de TG são apresentados na Figura 73, Apêndice D.

7.2.6. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Caracterizações eletroquímicas em um sistema de três eletrodos (3E) foram realizadas em uma célula eletroquímica. Ag/AgCl e grade de Pt foram empregados como eletrodo de referência (RE) e contraeletrodo (CE), respectivamente. Os eletrodos de melanina foram utilizados como eletrodo de trabalho (WE), enquanto uma solução de CH_3COONa 3 M (pH 5,2) foi utilizada como eletrólito. A escolha do acetato de sódio como eletrólito baseou-se em trabalhos anteriores [119], que demonstraram que eletrólitos à base de acetato intensificam a resposta eletroquímica de materiais de melanina. Nesses sistemas, as propriedades ácido-base dos íons acetato favorecem processos de transferência de elétrons acoplados a prótons,

enquanto a natureza orgânica do sal melhora o molhamento da superfície da melanina, facilitando o acesso aos sítios redox ativos. A solução eletrolítica foi purgada com Ar (grau 5.0) por 10 minutos antes de cada medida para remover o oxigênio dissolvido, evitando correntes parasitas associadas à redução de oxigênio e garantindo uma avaliação precisa do comportamento pseudocapacitivo intrínseco e da janela de potencial dos eletrodos.

Medidas em sistema de dois eletrodos (2E), em configuração de dispositivo, foram realizadas no supercapacitor assimétrico montado em célula tipo moeda CR2032. Para isso, eletrodos de carvão ativado previamente preparados foram utilizados como eletrodo negativo. Os eletrodos de melanina depositados sobre tecido de carbono foram cortados em discos circulares com diâmetro de 15,8 mm e utilizados como eletrodo positivo. Um separador de papel filtro embebido em solução de CH_3COONa 3 M (pH 5,2) foi empregado simultaneamente como separador e eletrólito. Uma prensa hidráulica de crimpagem (Xiamen Lith Battery Equipment Limited), operando a 2500 psi, foi utilizada para selar a célula moeda.

Caracterizações eletroquímicas foram conduzidas na faixa de potencial de $-0,1$ a $0,6$ V (3E) e de 0 a $1,5$ V (2E). As medidas de voltametria cíclica (CV) foram realizadas em velocidades de varredura variando de 1 a 100 mV s^{-1} . Os ensaios de carga–descarga galvanostática (GCD) foram conduzidos entre 6 e 18 A g^{-1} (3E) e entre 1 e 5 A g^{-1} (2E). As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em potencial de circuito aberto, utilizando amplitude de 10 mV e faixa de frequência entre 10 mHz e 10 MHz . A estabilidade cíclica do dispositivo foi avaliada ao longo de 20.000 ciclos de GCD a uma densidade de corrente de 5 A g^{-1} .

Todas as medidas de CV e EIS foram realizadas utilizando um potenciostato Gamry Interface 5000 E. Os ensaios de GCD foram conduzidos em um sistema Landt Instruments Battery Station CT3001A. Todos os cálculos de capacitância, energia e potência foram realizados utilizando o software Supercapacitor Auto Analyser (SCAA) [67]. Curvas de EIS foram ajustadas utilizando o software ZView 2.9c.

7.3. RESULTADOS

7.3.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS

Técnicas espectroscópicas foram empregadas para investigar a formação das melaninas. A Figura 44 mostra os espectros de EPR da melanina não funcionalizada e das melaninas

sulfonadas. Os espectros apresentam um sinal levemente assimétrico com valor isotrópico de g igual a $2,0034 \pm 0,002$. Os valores de g semelhantes e os perfis espectrais praticamente idênticos entre as amostras indicam uma estrutura central compartilhada [231], provavelmente composta por unidades baseadas em indol, que originam um ambiente eletrônico e propriedades paramagnéticas comparáveis [232,233].

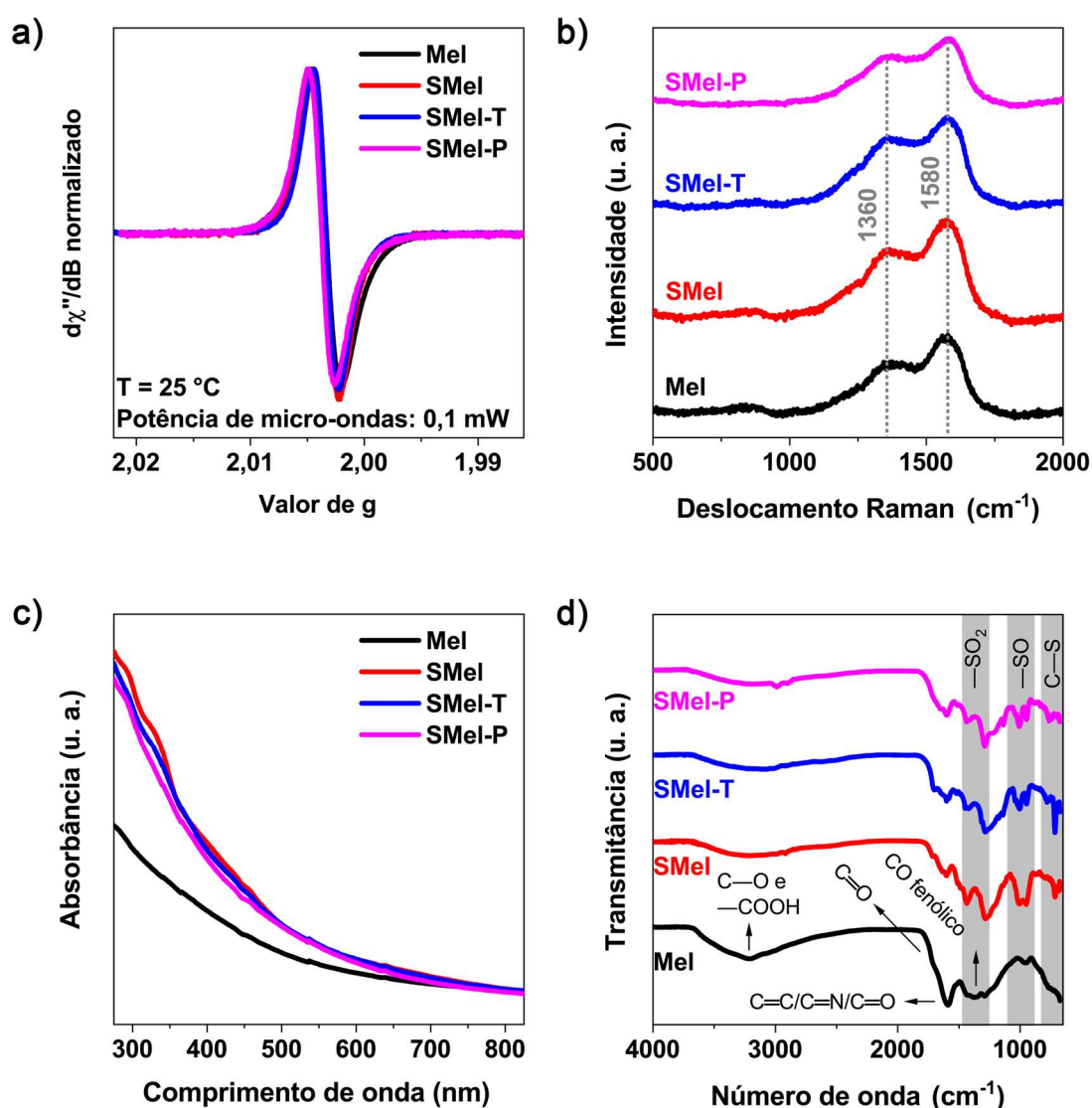


Figura 44. Spectros: (a) EPR, (b) Raman, (c) UV-Vis, e (d) FTIR para Mel, SMel, SMel-T, e SMel-P.

Os espectros Raman (Figura 44b) obtidos para as melaninas exibem características que se assemelham fortemente às bandas D ($\sim 1380\text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), típicas de grafite desordenado [234]. A banda G no grafite é geralmente atribuída ao estiramento no plano de átomos de carbono hibridizados sp^2 em anéis hexagonais, enquanto a banda D está associada aos modos de respiração de anéis aromáticos, ativados por desordem estrutural ou tamanho

finito de cristalitos. A similaridade espectral entre melanina e materiais de carbono desordenado sugere que interpretações estruturais análogas podem ser aplicadas, indicando a presença de domínios aromáticos conjugados com diferentes graus de desordem na matriz da melanina. A desordem estrutural da melanina também é evidenciada pelos difratogramas de DRX (Figura 74, Apêndice D), que exibem uma larga banda de difração centrada em aproximadamente 21° , característica de sua natureza predominantemente amorfa.

Além disso, o espectro de absorbância UV-Vis de banda larga, mostrado na Figura 44c, apresenta um perfil sem feições definidas e com decaimento exponencial em direção ao infravermelho, típico de melaninas [229,235,236]. Esse comportamento sustenta o modelo de desordem química da melanina, que propõe uma mistura de diferentes unidades monoméricas associadas a distintos estados de oxidação [236].

A Figura 44d apresenta os espectros de FTIR da melanina não funcionalizada e das melaninas sulfonadas, revelando bandas de absorção características típicas de melaninas [131]. Uma larga banda de absorção entre 3700 e 2300 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento de grupos ácido carboxílico (C—O e —COOH), grupos fenólicos (C—O/OH carboxílico) e funcionalidades amino aromáticas presentes nas estruturas indólicas dos derivados de DHI e DHICA. O pico de absorção em torno de 1685 cm^{-1} é atribuído ao modo de estiramento C=O de grupos ácido carboxílico (—COOH). Além disso, a banda entre 1680 e 1490 cm^{-1} engloba sinais associados aos modos de deformação aromática C=C e C=N , bem como ao estiramento C=O de espécies não relacionadas a ácidos carboxílicos. Já a região espectral entre 1180 e 1295 cm^{-1} está associada aos modos de estiramento de bandas atribuídas a grupos ácido carboxílico e fenólicos.

Para as três melaninas sulfonadas, novas bandas de FTIR são observadas no espectro, conforme esperado a partir de estudos anteriores [134,223,229]. As bandas em 1435 cm^{-1} e 1285 cm^{-1} estão associadas à formação de grupos —SO_2 , correspondendo aos modos de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente. Já as bandas em 985 cm^{-1} e 860 cm^{-1} estão relacionadas à formação de grupos —SO , também correspondentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente. Além disso, a ligação —C—S está associada à banda observada em 700 cm^{-1} .

Apesar da confirmação da formação de melanina em todas as amostras, trabalhos anteriores reportaram que as condições de reação desempenham um papel crítico na definição

da arquitetura macromolecular da melanina sulfonada resultante [134,229]. Tanto a temperatura elevada quanto a pressão de oxigênio induzem variações estruturais significativas em relação à SMel. Na síntese da SMel-T, a temperatura mais alta leva a um menor conteúdo de grupos carboxílicos provenientes das estruturas indólicas, favorecendo a formação de um polímero enriquecido em unidades de DHI. Em contrapartida, o uso de oxigênio molecular a 8 atm como agente oxidante, na síntese da SMel-P, introduz duas alterações principais na macroestrutura do polímero. Primeiramente, a pressão de oxigênio promove a formação de grupos carboxílicos e carboxilatos, provavelmente associados ao aumento da incorporação de unidades DHICA ou de subprodutos provenientes da degradação parcial do anel indólico. Em segundo lugar, na ausência de um iniciador radicalar, como o peróxido de benzoíla utilizado em nossa rota sintética, a interação entre ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas dos monômeros de melanina resulta na formação de ligações alcoxi. Uma análise detalhada da região aromática revelou que a polimerização sob pressão de oxigênio em DMSO ocorre predominantemente por vias de esterificação envolvendo diferentes grupos funcionais, conforme ilustrado na Figura 75 do Apêndice D.

Para obter informações mais aprofundadas sobre a estrutura das melaninas, foram realizadas medidas de XPS. Os espectros *survey*, apresentados na Figura 76 do Apêndice D, mostram a presença de C, N e O em todas as amostras, além da detecção adicional de S nas melaninas sulfonadas. A composição elementar (Tabela 19, Apêndice D) está de acordo com os valores esperados para melaninas [133]. A composição elementar também foi analisada por EDS, e os respectivos mapeamentos, apresentados nas Figura 77-80 (Apêndice D), confirmam uma distribuição homogênea dos elementos ao longo dos pós de melanina.

A Figura 76 do Apêndice D apresenta os espectros de XPS de alta resolução da região C 1s, cuja deconvolução revela contribuições distintas atribuídas a C=C, C—C, C—N/C—S, C—O, C=O, COOH e satélites shake-up, todas características da estrutura baseada em indol da melanina [229]. A proporção de grupos carboxílicos (Tabela 20, Apêndice D) fornece informações sobre como a rota sintética influencia a composição relativa dos blocos estruturais DHI e DHICA nas melaninas sulfonadas. Enquanto um leve aumento no conteúdo de grupos carboxílicos é observado quando pressão é aplicada durante a síntese, uma redução ocorre quando a temperatura é utilizada como principal parâmetro. Consequentemente, a razão DHICA/DHI segue a tendência SMel-P > SMel > SMel-T, em concordância com resultados previamente reportados [133].

O espectro de XPS da região O 1s (Figura 45) reforça essa estrutura química, exibindo sinais correspondentes às ligações C—O e C=O, atribuídas a grupos catecol, quinona e O—C=O derivados de DHICA [229]. A contribuição de O=S nas amostras de melanina sulfonada é compatível com relatos anteriores de sulfonação [133].

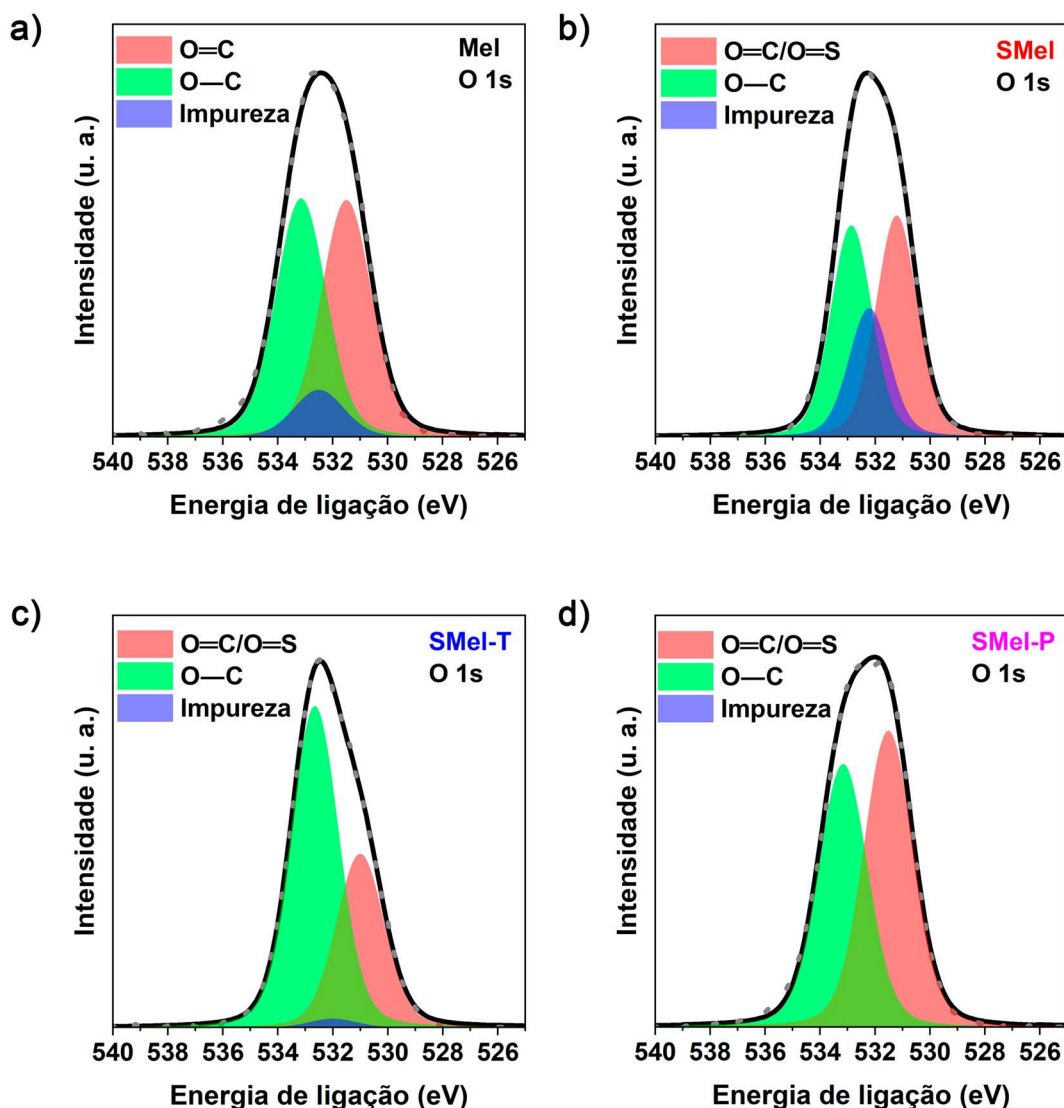


Figura 45. Espectros de alta resolução da região O 1s obtidos por XPS para (a) Mel, (b) SMel, (c) SMel-T e (d) SMel-P.

Os espectros de XPS da região N 1s (Figura 76, Apêndice D) revelam sinais correspondentes a $=N-$, $-N-H/-N-S$, $-NH-$, $-N^+$ e $=N^+$, os quais estão associados à estrutura cíclica da melanina [6]. Esse resultado é consistente com a arquitetura molecular esperada, considerando que a DL-DOPA sofre ciclização durante a formação da melanina. A presença de $=N-$ sugere espécies nitrogenadas oxidadas, enquanto os sinais

atribuídos a $\text{—N}^+\text{—}$ e $\text{=N}^+\text{—}$ indicam transferência espontânea de prótons de grupos hidroxila ou carboxila para o nitrogênio indólico [133].

Para investigar mais detalhadamente a funcionalização das melaninas, foram realizadas medidas de XPS de alta resolução da região S 2p, conforme mostrado na Figura 46. Como esperado, a presença de grupos —S— , —SO— e $\text{—SO}_2\text{—}$ foi confirmada em todas as amostras. Entretanto, as proporções relativas desses grupos variaram ligeiramente dependendo da rota de síntese, conforme detalhado na Tabela 20 (Apêndice D). Notavelmente, uma menor concentração de grupos $\text{—SO}_2\text{—}$ foi observada na amostra SMel-T em comparação com SMel e SMel-P. Esse resultado está correlacionado com a menor solubilidade observada durante a preparação da solução de SMel-T em relação às demais melaninas sulfonadas. A redução dos grupos $\text{—SO}_2\text{—}$ pode ser atribuída à instabilidade intrínseca dessas espécies sulfonadas. Conforme reportado por Bronze-Uhle et al. [223], grupos sulfonados em melaninas são considerados instáveis e podem ser progressivamente eliminados ao longo do tempo durante o armazenamento. Além do envelhecimento, é possível que a elevada temperatura de síntese também tenha contribuído para a desestabilização desses grupos, reduzindo sua concentração.

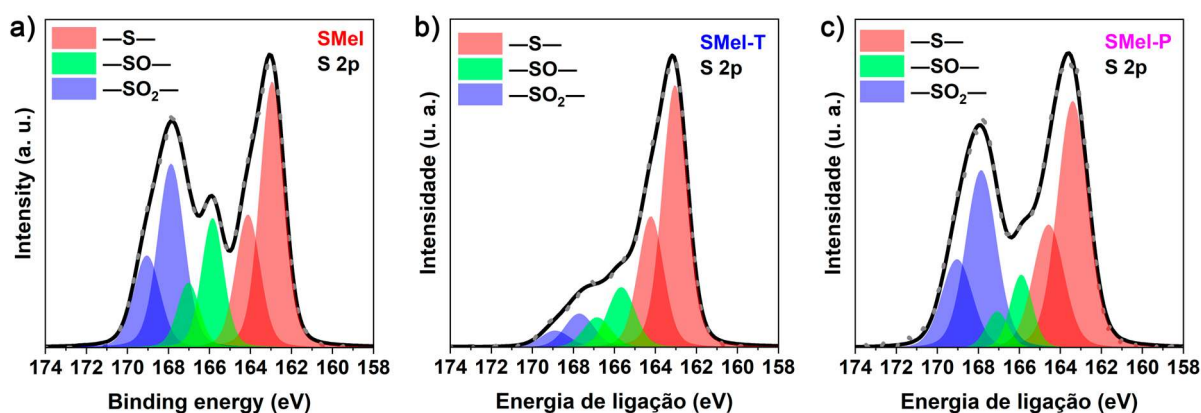


Figura 46. Espectros de alta resolução da região S 2p obtidos por XPS para (a) SMel, (b) SMel-T e (c) SMel-P. O aparecimento de dois picos com a mesma cor corresponde ao desdobramento spin-órbita do nível S 2p, sendo o pico de maior energia atribuído ao S 2p_{1/2} e o pico de menor energia ao S 2p_{3/2}.

Com base nessas discussões, a principal distinção entre a melanina sintetizada em água (Mel) e as melaninas sulfonadas reside na incorporação de grupos sulfonados ($\text{—SO}_2\text{CH}_3$) nas posições de hidroxilas fenólicas das unidades DHI e DHICA, resultante da oxidação do DMSO. Além disso, a análise de XPS revelou um conteúdo significativamente menor dessas espécies sulfonadas na amostra SMel-T. Essa observação sugere que, entre os materiais sulfonados, a

SMel-T preserva uma arquitetura macromolecular mais próxima daquela da melanina convencional sintetizada em água, Mel.

7.3.2. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

A janela de potencial capacitiva das amostras foi determinada a partir de medidas CV, conforme ilustrado na Figura 47a-b para a SMel-P. Essas figuras mostram claramente que a reação de evolução de hidrogênio (HER) inicia em $-0,2$ V, enquanto a reação de evolução de oxigênio (OER) começa em $0,7$ V [65]. Para evitar a ocorrência dessas reações em nosso sistema, a janela de potencial capacitiva foi definida entre $-0,1$ V e $0,6$ V para as demais medidas. Esse experimento foi realizado para os quatro eletrodos, e a janela de potencial determinada permaneceu consistente para todas as amostras.

A Figura 47c apresenta as curvas de VC registradas a 5 mV s^{-1} para a melanina não funcionalizada e as melaninas sulfonadas. Essas curvas demonstram claramente um aumento na área das curvas de CV para as três amostras de melanina sulfonada em comparação com a melanina convencional, sendo a maior área observada para a SMel-P. Um par de picos redox é observado para SMel e SMel-P, com um pico de oxidação em torno de $0,35$ V (varredura direta) e um pico de redução em $0,25$ V (varredura reversa). A principal razão para o aparecimento dos picos redox nas curvas CV de SMel e SMel-P é o maior grau de sulfonação dessas amostras. Conforme indicado pelos dados de XPS (Figura 46), a SMel-T apresenta um grau de sulfonação significativamente menor em comparação com as demais melaninas sulfonadas, o que explica por que seu perfil de CV se assemelha mais ao da Mel. Além disso, os gráficos de Randles-Sevcik [69,237] para SMel e SMel-P, Figura 47d-e, exibem uma relação linear, indicando que os processos redox são controlados por difusão e eletroquimicamente reversíveis.

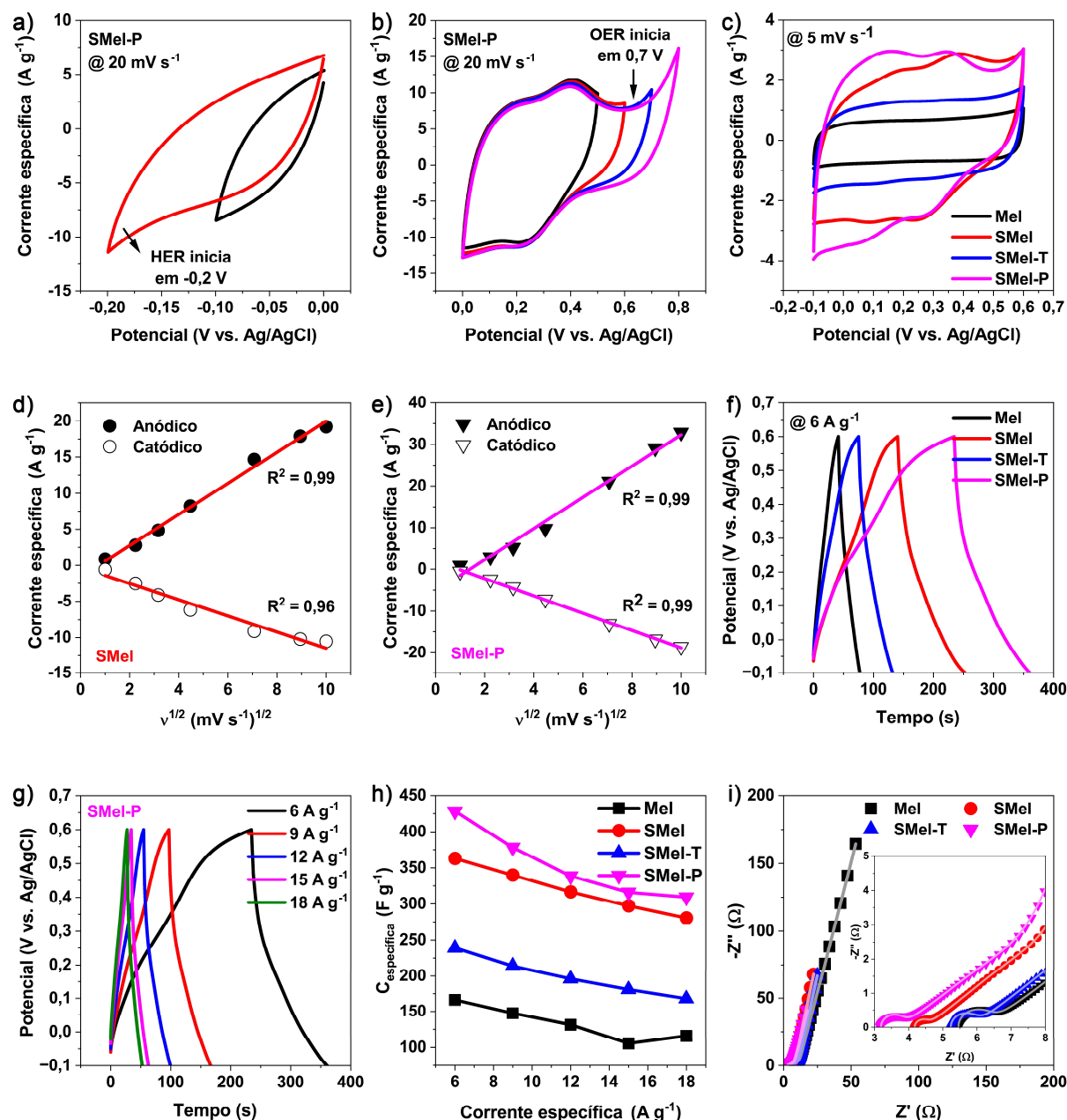


Figura 47. Caracterização eletroquímica em sistema de três eletrodos para eletrodos de melanina e melaninas sulfonadas. **(a, b)** Medidas de VC mostrando a janela de potencial capacitiva dos eletrodos. **(c)** Medidas de VC de $-0,1$ a $0,6$ V a 5 mV s^{-1} . Gráficos de Randles–Sevcik para avaliação da reversibilidade dos processos redox nos eletrodos de **(d)** SMel e **(e)** SMel-P. **(f)** Medidas de GCD a 6 A g^{-1} . **(g)** Medidas de GCD de 6 a 18 A g^{-1} para SMel-P. **(h)** Capacitância específica em função da corrente específica. **(i)** Gráfico de Nyquist, com o inset mostrando uma visão ampliada da região de altas frequências.

A Figura 47f mostra as curvas de GCD obtidas para a melanina não funcionalizada e as melaninas sulfonadas a uma densidade de corrente de 6 A g^{-1} . A melhora no desempenho de

armazenamento de carga das melaninas sulfonadas é evidenciada pelos maiores tempos de carga–descarga. A distorção em relação ao formato retangular ideal, mais pronunciada em SMel e SMel-P, sugere uma maior contribuição de processos pseudocapacitivos nessas amostras em comparação com Mel e SMel-T. A Tabela 21, Apêndice D, apresenta os valores de resistência série equivalente (ESR) calculados a partir da queda ôhmica (IR drop) das curvas de GCD. Observa-se uma redução significativa da ESR após a introdução dos grupos sulfonados, sugerindo que essas funcionalidades também contribuem para melhorar a condutividade elétrica do eletrodo. Entretanto, à medida que densidades de corrente mais elevadas são aplicadas, como mostrado na Figura 47g para SMel-P, o tempo de carga–descarga diminui e as características redox tornam-se menos pronunciadas. Esse comportamento é esperado, uma vez que os processos pseudocapacitivos são geralmente mais lentos do que os puramente capacitivos. Esse comportamento é corroborado pela curva de capacitância específica em função da corrente específica mostrada na Figura 47h, na qual é observada uma diminuição da capacitância específica com o aumento da corrente específica para todas as amostras. Notavelmente, a presença de grupos sulfonados aumenta a capacitância específica dos eletrodos à base de melanina, com os maiores valores registrados para SMel-P ($428,4 \text{ F g}^{-1}$ a 6 A g^{-1}), seguida por SMel ($362,9 \text{ F g}^{-1}$ a 6 A g^{-1}) e SMel-T ($238,9 \text{ F g}^{-1}$ a 6 A g^{-1}), em comparação com Mel ($166,3 \text{ F g}^{-1}$ a 6 A g^{-1}). As curvas de CV de 1 a 100 mV s^{-1} e as curvas de GCD de 6 a 18 A g^{-1} para todos os eletrodos são apresentadas nas Figura 81-84 do Apêndice D. Na Tabela 22 (Apêndice D), também foi incluída uma comparação entre a janela de potencial e a capacitância específica com eletrodos poliméricos comumente utilizados em dispositivos de armazenamento de energia. Conforme mostrado nessa comparação, nossos eletrodos apresentam bom desempenho eletroquímico e podem ser futuramente investigados para aplicações em supercapacitores.

Para investigar mais profundamente a interface eletrodo/eletrólito, foram realizadas medidas de EIS. Os espectros de Nyquist obtidos na Figura 47i são caracterizados por um semicírculo na região de altas frequências, seguido por um segmento linear com inclinação aproximada de 45° em frequências intermediárias e uma linha reta na região de baixas frequências. Esse comportamento é tipicamente esperado para materiais pseudocapacitivos [65]. As curvas foram ajustadas empregando um modelo de circuito de Randles modificado (Figura 48). Os parâmetros extraídos do circuito equivalente estão resumidos na Tabela 7. A

qualidade dos ajustes, avaliada pelos valores de χ^2 , permaneceu da ordem de 10^{-4} , indicando um elevado grau de concordância entre os dados experimentais e o modelo teórico.

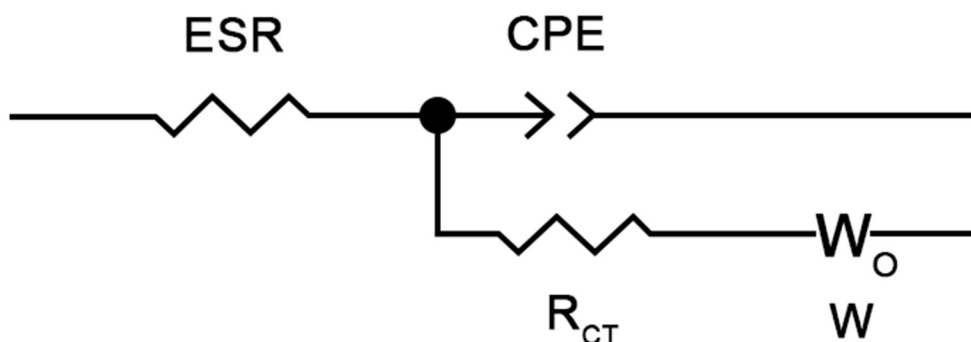


Figura 48. Circuito de Randles adaptado utilizado para o ajuste das curvas de EIS obtidas para a melanina e as melaninas sulfonadas.

Tabela 7. Valores dos componentes elétricos utilizados no ajuste das curvas de EIS. Os valores foram obtidos utilizando o software ZView.

	Mel	SMel	SMel-T	SMel-P
ESR (Ω)	5,43	4,16	5,22	3,16
Q ($\times 10^{-4} \Omega^{-1} s^n$)	0,29	1,10	0,90	1,16
N	0,89	0,80	0,88	0,80
R_{ct} (Ω)	0,95	0,43	0,76	0,74
R ($\Omega s^{-1/2}$)	14,36	10,77	12,27	10,77
T (s)	0,84	1,86	2,15	3,16
P	0,42	0,44	0,43	0,42
$\chi^2 (\times 10^{-4})$	0,74	0,63	1,04	1,41

O circuito equivalente é representado por uma malha RC em série com uma ESR. A ESR é atribuída principalmente à resistência não compensada da solução, bem como a todas as resistências ôhmicas provenientes dos cabos de conexão e do eletrodo de trabalho [238]. Esse valor pode ser obtido a partir do ponto em que a curva intercepta o eixo Z' em altas frequências. Conforme mostrado na Tabela 7, a ESR diminui após a introdução de grupos sulfonados na estrutura da melanina, atingindo seu menor valor para a SMel-P (3,16 Ω). Esse comportamento sugere que a adição de grupos sulfonados melhora a condutividade elétrica dos derivados de melanina, em concordância com o observado para eletrodos à base de carbono dopados com

enxofre [227,239]. Além disso, os valores de ESR seguem a tendência $Mel \approx SMel-T > SMel > SMel-P$.

A malha RC consiste em um elemento de fase constante (CPE) em paralelo com uma resistência de transferência de carga (R_{ct}), que está em série com um elemento difusional de Warburg aberto (W_o). Essa ramificação segue a mesma estrutura do circuito clássico de Randles [69], comumente utilizado para descrever fenômenos interfaciais em sistemas eletroquímicos, porém com o CPE substituindo o elemento típico de capacitância de dupla camada (Cdl). Segundo Klem et al. [168], o CPE pode ser interpretado como uma distribuição de constantes de tempo ao longo do eletrodo, que pode surgir de: (1) heterogeneidades superficiais, como observado em materiais porosos; (2) eletrodos com regiões de diferentes espessuras; e (3) reações redox associadas a processos controlados por difusão. Além disso, Sun e Chen [169] sugerem que o CPE também pode estar relacionado à formação de uma dupla camada não ideal, o que leva a efeitos dispersivos na capacitância. Matematicamente, a impedância de um CPE (Z_{CPE}) pode ser descrita pela Eq. (33).

Com base na Tabela 7, n diminui de 0,89 para a melanina não funcionalizada para 0,80 em SMel e SMel-P, indicando um aumento na heterogeneidade interfacial. Notavelmente, para SMel-T, n diminui apenas para 0,88. Apesar desse aumento na dispersão, Q apresenta um aumento significativo após a sulfonação (de $2,9 \times 10^{-5} \Omega^{-1} s^{0,89}$ para Mel para $1,16 \times 10^{-4} \Omega^{-1} s^{0,80}$ para SMel-P), sugerindo que, embora a interface se torne mais heterogênea, a presença de grupos SO_2CH_3 aumenta a capacitância de dupla camada, possivelmente devido à sua elevada polaridade e capacidade de promover o acúmulo de carga na interface eletrodo/eletrólito.

A segunda parte desse circuito considera tanto a cinética da reação redox quanto a difusão das espécies redox até a superfície do eletrodo de trabalho. O R_{ct} está associado à cinética do processo eletroquímico heterogêneo, assumindo que as espécies redox não estão adsorvidas na superfície do eletrodo [238]. A redução dos valores de R_{ct} para as melaninas sulfonadas, conforme indicado na Tabela 7, reforça o aumento da condutividade elétrica das amostras modificadas. Por outro lado, o elemento difusional de Warburg (W) representa as limitações de transporte de massa das espécies redox até a superfície do eletrodo. Neste estudo, foi empregado o elemento de Warburg de espaço finito (FSW), também denominado Warburg-aberto (W_o). Esse elemento FSW considera a difusão de comprimento finito das espécies redox

no interior do eletrodo, desviando do comportamento de Warburg semi-infinito observado em cenários ideais de difusão. A impedância do elemento FSW (Z_{FSW}) é dada pela equação 34.

A partir da Tabela 7, observa-se que a sulfonação leva à redução do coeficiente de Warburg e ao aumento da constante de tempo de difusão T . A diminuição de R sugere que a resistência à difusão das espécies redox é menor após a sulfonação, indicando um transporte de massa mais eficiente. Simultaneamente, o aumento de T implica um processo difusional mais longo, o que pode estar associado a interações íon-eletrodo mais intensas ou à formação de uma camada de solvatação mais estruturada ao redor dos sítios sulfonados. Essa tendência é consistente com o comportamento capacitivo aprimorado das melaninas sulfonadas, reforçando o papel dos grupos sulfonados na otimização do armazenamento e transporte de carga na interface eletrodo/eletrólito.

Considerando que tanto a análise de Randles–Sevčík quanto os resultados de EIS indicam a presença de processos controlados por difusão nos eletrodos, o método de Dunn [173] foi empregado para avaliar quantitativamente a contribuição desses mecanismos difusionais para o comportamento global de armazenamento de carga. Essa abordagem permite a deconvolução das interações superficiais e dos processos difusivos relacionados à corrente em um determinado potencial $i(V)$, com base nas equações 38 e 39.

A Figura 48a apresenta a avaliação das contribuições capacitivas e difusivas em um potencial fixo de 0,35 V, em diferentes velocidades de varredura. Esse potencial foi selecionado devido ao pico de oxidação observado para as amostras SMel e SMel-P, o que resulta em uma contribuição difusiva mais elevada em comparação com Mel e SMel-T. Como esperado, o aumento da velocidade de varredura desloca o sistema para um comportamento mais capacitivo em todas as amostras. Isso ocorre porque o menor tempo disponível para as reações eletroquímicas favorece o armazenamento de carga capacitivo por meio da adsorção eletrostática de íons na superfície do eletrodo [19,65]. O aumento da contribuição capacitiva em velocidades de varredura mais elevadas é uma observação comum em sistemas eletroquímicos e reflete a dependência do sistema em relação aos processos de armazenamento de carga não faradaicos quando o tempo disponível para os processos faradaicos é limitado.

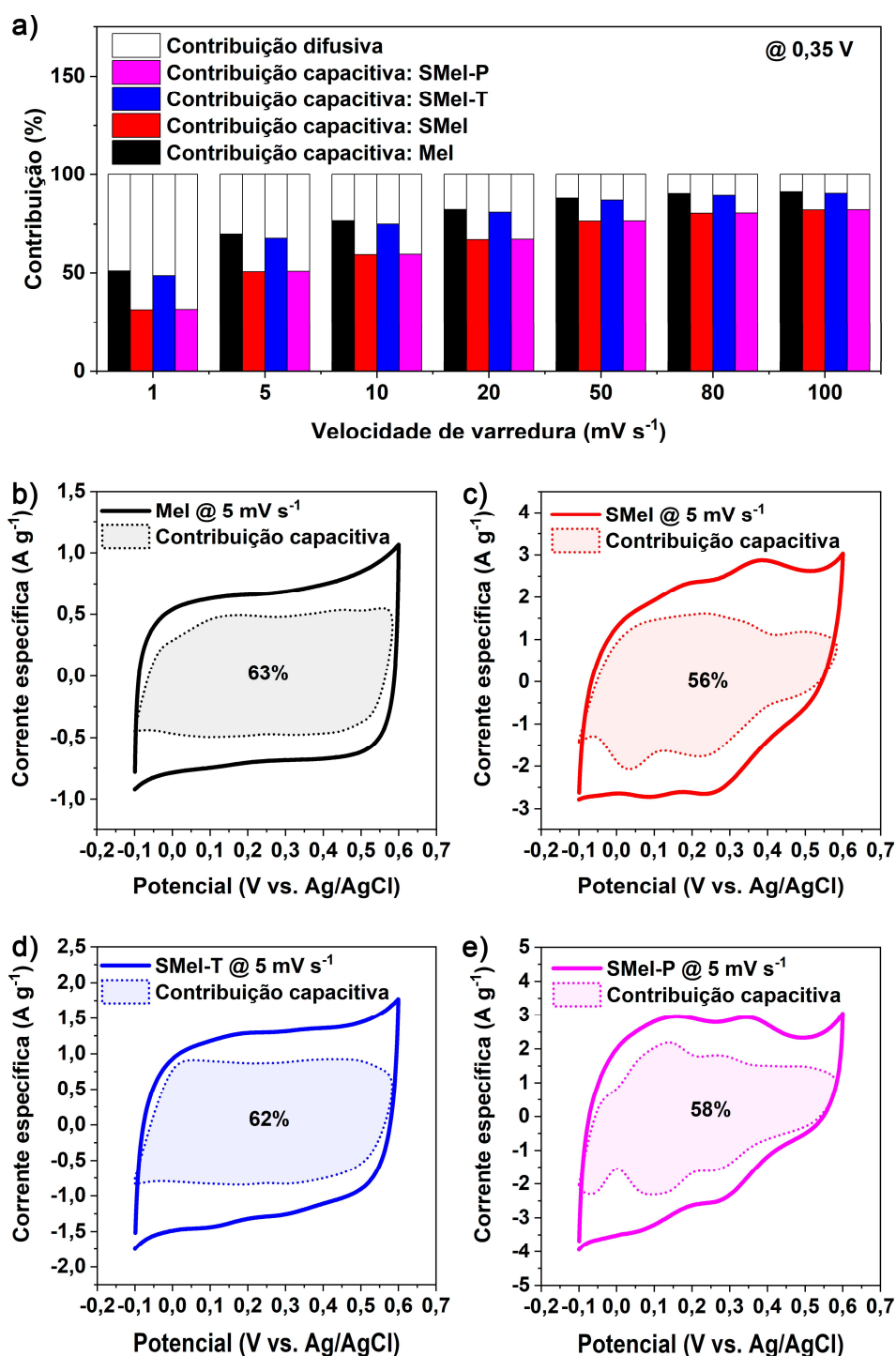


Figura 49. (a) Contribuições relativas dos processos capacitivos e controlados por difusão em diferentes velocidades de varredura e (b–e) contribuição capacitiva para o armazenamento de carga a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , calculada utilizando o método de Dunn.

A Figura 49b–e ilustram a contribuição da corrente capacitiva ao longo das curvas de CV registradas a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . A contribuição capacitiva diminui de 64% (Mel) para 56%, 62% e 58% para SMel, SMel-T e SMel-P, respectivamente. Essa

diminuição da corrente capacitiva reflete um aumento da contribuição de processos difusivos ocorrendo no eletrodo. A SMel-T apresenta a menor contribuição difusiva em comparação com SMel e SMel-P, o que pode ser explicado por sua menor concentração de grupos SO_2CH_3 . Esse mesmo comportamento é corroborado pelos valores de b apresentados na Figura 85, Apêndice D. A melanina não funcionalizada apresenta valores de b próximos de 1, indicando um processo de armazenamento de carga predominantemente governado por mecanismos capacitivos controlados por superfície. Após a introdução dos grupos sulfonato na estrutura, os valores de b desviam progressivamente da unidade, sugerindo uma contribuição crescente de processos controlados por difusão. Os correspondentes gráficos de $\log(i)$ versus $\log(v)$ utilizados para calcular os valores de b são apresentados na Figura 86 do Apêndice D. Essa tendência sugere que o aumento de grupos $\text{—SO}_2\text{—}$ melhora o desempenho eletroquímico ao favorecer processos difusivos e contribuir para o armazenamento de carga pseudocapacitivo.

A caracterização eletroquímica revelou diferenças importantes no comportamento de armazenamento de carga entre as amostras de melanina sulfonada. Entre elas, a SMel-T exibiu propriedades eletroquímicas mais semelhantes às da melanina não funcionalizada. Essa similaridade é consistente com o menor grau de sulfonação observado para a SMel-T, o qual, conforme discutido anteriormente, resulta em uma estrutura macromolecular mais próxima daquela da Mel. Em contraste, tanto SMel quanto SMel-P demonstraram perfis voltamétricos semelhantes, caracterizados por formas quase retangulares e pela presença de picos redox. Apesar dessas semelhanças, a SMel-P apresentou uma capacitância específica ligeiramente superior à da SMel. Esse aumento pode ser atribuído a características estruturais específicas da SMel-P, como uma maior abundância de grupos carboxílicos e ligações alcóxi, que podem melhorar a condutividade elétrica e aumentar a molhabilidade do eletrodo, facilitando assim a difusão dos íons do eletrólito [240,241]. Essas hipóteses são suportadas pelos valores de ESR e R_{ct} obtidos a partir das medidas de EIS.

O aparecimento de picos redox nas curvas de CV para SMel e SMel-P poderia inicialmente sugerir atividade eletroquímica direta dos grupos sulfonados $\text{—SO}_2\text{CH}_3$. Entretanto, efeitos semelhantes também foram relatados para melanina não funcionalizada, como mostrado por Albano et al. [242], que observaram sinais redox largos limitados ao primeiro ciclo de CV para melanina sintética Sigma. Essa observação aponta para processos redox intrínsecos ocorrendo nos blocos constituintes naturais da melanina, em vez da participação direta das espécies sulfonadas. Uma possível explicação é que a natureza polar do

SO₂CH₃ altera o ambiente eletrônico da estrutura da melanina, potencialmente estabilizando determinados sítios redox ativos. Isso poderia influenciar a termodinâmica e a cinética da transferência eletrônica, tornando as transições redox mais definidas e detectáveis em CV. Contudo, apesar da heterogeneidade da melanina, bem como da ausência de estudos na literatura utilizando grupos SO₂CH₃ em sistemas pseudocapacitivos, o papel exato desse grupo sulfonado nesses processos ainda permanece incerto. A presença dos grupos sulfonados pode aumentar seletivamente a transferência de carga ou promover atividade redox em regiões estruturais específicas, em vez de afetar uniformemente toda a rede de melanina. Investigações adicionais, incluindo caracterizações *in situ* e estudos computacionais, são necessárias para compreender plenamente como a sulfonação modula o comportamento redox da melanina.

Os eletrodos de melanina sulfonada demonstraram desempenho de armazenamento de carga superior ao da maioria dos materiais à base de melanina ou inspirados em melanina reportados até o momento. Por exemplo, enquanto a SMel-P atingiu uma capacitância específica de 428,4 F g⁻¹, Kumar et al. [119] reportaram 167 F g⁻¹ para melanina sintética Sigma, Yang et al. [243] obtiveram 243 F g⁻¹ para feomelanina sintética, e Li et al. [244] reportaram 150,8 F g⁻¹ para eletrodos à base de polidopamina sobre grafeno. Notavelmente, o único eletrodo à base de melanina com valores de capacitância comparáveis foi reportado por Gouda et al. [245], que obtiveram 452 F g⁻¹ para melanina de sépia. Embora esse valor seja notavelmente superior ao da SMel-P, nosso dispositivo demonstrou densidades de energia e potência significativamente maiores, conforme discutido adiante. Esses resultados destacam as melaninas sintéticas sulfonadas como um avanço substancial no campo do armazenamento de energia baseado em melanina, evidenciando a funcionalização como uma estratégia promissora para aprimorar as propriedades eletroquímicas dessa classe de materiais e representando uma direção valiosa para pesquisas futuras.

Devido ao melhor desempenho eletroquímico, o SMel-P foi selecionado como eletrodo positivo para a montagem de um supercapacitor assimétrico, visando explorar o potencial de eletrodos à base de melanina sulfonada em dispositivos de armazenamento de energia. O supercapacitor foi fabricado em configuração tipo moeda (*coin cell*), empregando carbono ativado como eletrodo negativo e acetato de sódio (pH 5,2) como eletrólito, conforme ilustrado

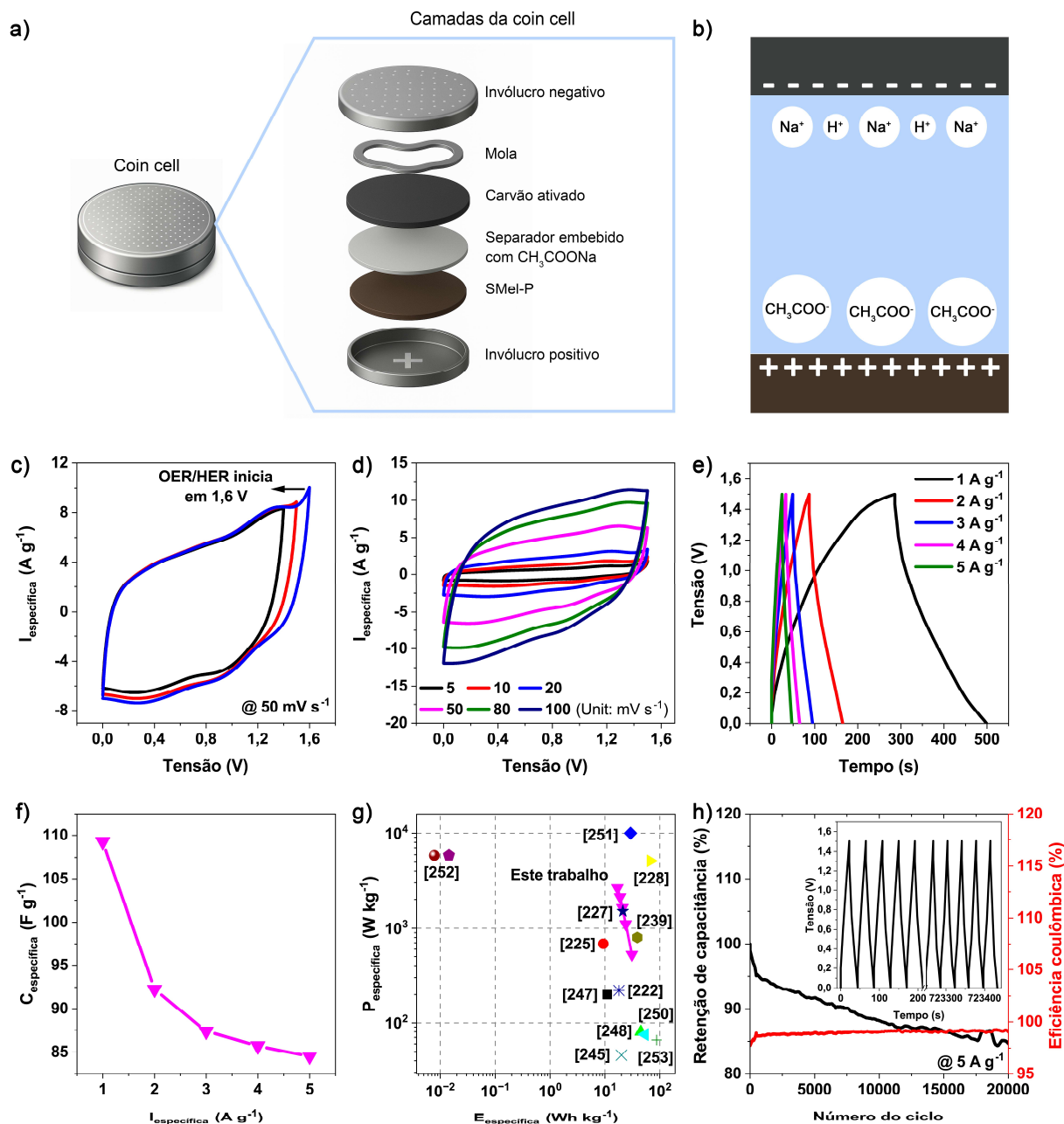


Figura 50. (a) Representação esquemática da célula tipo moeda utilizada na montagem do supercapacitor. (b) Ilustração das interfaces eletrodo/eletrolito. (c) Curva de CV utilizada para determinar a janela de potencial capacitiva do dispositivo. (d) Curvas de VC obtidas de 5 a 100 mV s⁻¹. (e) Curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) obtidas de 1 a 5 A g⁻¹. (f) Capacitância específica em função da corrente específica. (g) Gráfico de Ragone. (h) Teste de estabilidade cíclica.

na Figura 50a. Nessa configuração, o eletrodo de SMel-P interage predominantemente com íons CH_3COO^- provenientes do eletrólito, como representado no esquema simplificado da Figura 50b. Os valores reportados de capacitância específica, energia específica e potência

específica correspondem à média de três amostras independentes, enquanto as barras de erro representam os respectivos desvios padrão.

A janela de potencial do dispositivo montado foi avaliada por meio de CV, conforme mostrado na Figura 50c. O início da eletrólise da água foi observado apenas em 1,6 V, permitindo que o dispositivo operasse em uma ampla janela de potencial capacitiva de 1,5 V, o que é vantajoso para o aumento da capacidade de armazenamento de energia. Considerando o uso de um eletrólito aquoso, essa janela de potencial é notavelmente elevada e pode ser atribuída à configuração assimétrica do supercapacitor [246].

A Figura 50d apresenta as curvas de CV do dispositivo registradas em velocidades de varredura entre 5 e 100 mV s⁻¹. Os picos largos observados nessas curvas indicam a presença de mecanismos pseudocapacitivos de armazenamento de carga, confirmando a contribuição de grupos funcionalizados redox-ativos durante o processo de carga/descarga [63]. Mesmo em velocidades de varredura relativamente altas (>50 mV s⁻¹), os perfis de CV exibem histerese significativa, sugerindo que o dispositivo mantém uma resposta de potência favorável. Esse comportamento indica transporte iônico eficiente e cinética de armazenamento de carga adequada, características essenciais para aplicações de supercapacitores de alta taxa [19]. A manutenção do comportamento capacitivo em altas velocidades de varredura também pode ser atribuída, em parte, ao eletrodo de carvão ativado, que fornece elevada área superficial e vias rápidas para difusão de íons.

Essas tendências são corroboradas pelas curvas de GCD registradas em densidades de corrente entre 1 e 5 A g⁻¹, apresentadas na Figura 50e. O formato quase triangular dos perfis de GCD, com certa curvatura em regiões específicas, é característico de armazenamento de energia pseudocapacitivo [19]. A presença dessas regiões curvas reflete a contribuição de processos faradaicos associados aos grupos redox-ativos do eletrodo de SMel-P, enquanto os segmentos lineares indicam capacitância de dupla camada proveniente do eletrodo de carbono de alta área superficial. A combinação desses mecanismos de armazenamento evidencia a natureza assimétrica do dispositivo, integrando efeitos de dupla camada e pseudocapacitivos para aumentar a capacidade de armazenamento de carga e o desempenho em altas taxas. Além disso, os valores de capacitância específica calculados a partir das curvas de GCD mostram que a maior capacitância obtida foi de $108,1 \pm 4,7 \text{ F g}^{-1}$ a 1 A g⁻¹, diminuindo aproximadamente 22,8% para $83,1 \pm 3,6 \text{ F g}^{-1}$ a 5 A g⁻¹, conforme apresentado na Figura 50f. A ESR do dispositivo

foi avaliada utilizando a queda ôhmica (IR drop) das curvas de GCD (ver Tabela 23, Apêndice D), resultando em um valor médio de $7,39 \Omega$.

Para avaliar o desempenho do dispositivo, os valores de energia e potência foram calculados a partir das curvas de GCD. O supercapacitor assimétrico à base de melanina sulfonada atingiu uma densidade de energia de até $30,1 \pm 1,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ a $511,9 \pm 9,2 \text{ W kg}^{-1}$, valor bastante significativo considerando o uso de um eletrólito aquoso. Entretanto, a densidade de energia diminui para $16,8 \pm 0,3 \text{ Wh kg}^{-1}$ quando a potência é elevada para $2629,6 \pm 54,4 \text{ W kg}^{-1}$. Para comparar o desempenho dos nossos dispositivos com a literatura, analisamos eletrodos de carbono funcionalizados com enxofre (detalhados na Tabela 8) e eletrodos à base de melanina por meio dos gráficos de Ragone apresentados na Figura 50g. Observa-se que, em comparação com esses trabalhos, nosso dispositivo é capaz de fornecer simultaneamente elevados desempenhos de energia e potência.

Tabela 8. Desempenho de diferentes supercapacitores baseados em eletrodos de carbono funcionalizados com enxofre e eletrodos à base de melanina.

Eletrodo	Capacitância (F g⁻¹)	Energia @ Potência (Wh kg⁻¹ @ W kg⁻¹)	Ciclo de vida (#GCD)	Ref.
S-AC	75	11,0 @ 200	97% (10.000)	[247]
S-AC	137,7	9,35 @ 687	95.4 (3.000)	[225]
S-AC	82,3	45 @ 80	90% (200)	[248]
AC//SG-MnO _x	67,95	21,23 @ 1500	83% (5.000)	[227]
S-carbono	272,6 (meia célula)	-	86% (5.000)	[249]
Esfera de carbono dopado com S.	163	53,5 @ 75	90.3% (10.000)	[250]
CNTs dopados com S	120,2	-	95.5% (2.000)	[226]

Grafeno dopado com S	320	67,5 @ 5161	92% (1.500)	[228]
Grafeno dopado com N e S	212	29,4 @ 10.000	93% (2.000)	[251]
Fosfato de cobalto//rGO dopado com S	109,5	39 @ 800	86.4% (50.000)	[239]
Sigma Eumelanina	10,8	0,44 mJ cm ⁻² @ 5,24 mW cm ⁻²	75% (1.000)	[119]
DHI-Melanina	5,3 mF cm ⁻²	0,0144 @ 5900	86% (1.000)	[252]
DHI/DHICA Melanina	3,9 mF cm ⁻²	0,0078 @ 5900	80% (1.000)	[252]
<i>Black soldier fly</i> Melanina	91,8 mAh g ⁻¹	87,2 @ 65,8	-	[253]
Sepia Melanina	452 (meia célula)	20 @ 46	100% (50.000)	[245]
MWCNTs/Sepia Melanina	118 F g ⁻¹	18 @ 221	100% (10.000)	[222]
AC//SMel-P	108,1 ± 4,7	30,1 ± 1,5 @ 511,9 ± 9,2	85% (20.000)	Este trabalho

Finalmente, a estabilidade cíclica do dispositivo foi avaliada ao longo de 20.000 ciclos de GCD a 5 A g⁻¹. Conforme apresentado na Figura 9h, o dispositivo manteve 85% de sua capacitância inicial após 20.000 ciclos, enquanto preservou uma eficiência coulômbica próxima de 100%, demonstrando sua relativamente boa estabilidade eletroquímica.

Curiosamente, observou-se um leve aumento na retenção de capacitância entre 18.000 e 19.000 ciclos, seguido por uma posterior e gradual redução. Esse aumento transitório pode estar associado a diferentes fatores, tanto eletroquímicos quanto experimentais. Uma possibilidade é a ativação eletroquímica progressiva do eletrodo de SMel-P, com melhora da infiltração do eletrólito em regiões anteriormente menos acessíveis ou aumento do contato interfacial eletrodo-coletor de corrente. Após essa fase de ativação, os mecanismos típicos de

degradação passam a predominar, levando à queda de desempenho. Por outro lado, conforme relatado por Malekhouyan et al. [254], medidas de ciclagem prolongadas podem ser influenciadas por variações ambientais, particularmente mudanças de temperatura ao longo do tempo. Nesse contexto, flutuações nas condições laboratoriais, como variações sazonais ou diárias de temperatura, também podem contribuir para essas irregularidades no desempenho do dispositivo.

Em comparação com outros dispositivos à base de melanina (ver Tabela 8), essa retenção de capacitância é particularmente notável. Por exemplo, Kumar et al. [119] relataram que um microsupercapacitor baseado em melanina reteve apenas 75% de sua capacitância após 1.000 ciclos, enquanto Xu et al. [252] observaram retenções de 86% e 80% para eletrodos de melanina DHI e DHI/DHICA, respectivamente, após o mesmo número de ciclos. Entre os dispositivos baseados em melanina, apenas aqueles que utilizam melanina de sépia e compósitos MWCNTs/melanina de sépia [222,245] apresentaram estabilidade cíclica superior, com retenções de 100% após 50.000 e 10.000 ciclos de GCD, respectivamente. No entanto, apesar do excelente desempenho em ciclagem, ambos os sistemas exibem menores densidades de energia e potência em comparação com os resultados obtidos neste trabalho. Isso evidencia o bom equilíbrio de desempenho alcançado pelo supercapacitor baseado em melanina sulfonada, combinando alta estabilidade de longo prazo com melhorias significativas em energia e potência.

Em comparação com eletrodos de carbono dopados com enxofre, a retenção de capacitância observada neste dispositivo situa-se em uma faixa intermediária. Por exemplo, Lv et al. [227] reportaram que eletrodos de grafeno/MnO_x dopados com enxofre retiveram 83% da capacitância após 5.000 ciclos de GCD, enquanto Deng et al. [247] demonstraram que nanosheets de carbono dopados com enxofre exibiram uma retenção excepcional de 97% após 10.000 ciclos. Vale destacar que parte da perda de capacitância observada no presente dispositivo pode estar relacionada à remoção progressiva de grupos sulfonados do eletrodo de melanina ao longo de ciclagem prolongada.

7.4. CONCLUSÕES

Este estudo teve como objetivo investigar o impacto da funcionalização por sulfonação no comportamento eletroquímico de eletrodos à base de melanina e avaliar seu potencial para aplicações em armazenamento de energia. Para isso, diferentes melaninas sulfonadas (SMel,

SMel-T e SMel-P) foram sintetizadas e comparadas sistematicamente com melanina não funcionalizada (Mel). As análises de FTIR e XPS confirmaram a incorporação de grupos sulfonados, enquanto as medidas eletroquímicas forneceram informações detalhadas sobre como essas modificações influenciam os mecanismos de armazenamento de carga.

Os resultados mostram que a presença dos grupos $\text{—SO}_2\text{CH}_3$ melhora significativamente o desempenho eletroquímico dos eletrodos de melanina, evidenciado pelo aumento da capacitância específica de $166,3 \text{ F g}^{-1}$ (Mel) para $428,4 \text{ F g}^{-1}$ (SMel-P). A atividade redox observada em voltametria cíclica sugere que esses grupos funcionais modulam a distribuição de carga e a termodinâmica redox na estrutura da melanina, favorecendo processos pseudocapacitivos. A espectroscopia de impedância eletroquímica indica ainda que a sulfonação aumenta a capacidade de armazenamento de carga, ao mesmo tempo em que introduz maior heterogeneidade interfacial, refletida nas variações dos parâmetros de CPE.

O supercapacitor assimétrico montado com SMel-P como eletrodo positivo apresentou desempenho elevado, alcançando densidade de energia de $30,1 \pm 1,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ a $511,9 \pm 9,2 \text{ W kg}^{-1}$, além de retenção de 85% da capacitância após 20.000 ciclos. Esses resultados mostram que as melaninas sulfonadas não apenas superam a melanina não funcionalizada, mas também apresentam desempenho competitivo em relação a sistemas baseados em carbono dopado com enxofre, combinando alta densidade de energia e potência com boa estabilidade cíclica de longo prazo.

De forma geral, este trabalho demonstra a viabilidade da melanina sulfonada como material de eletrodo para armazenamento sustentável de energia, destacando a funcionalização química como uma estratégia eficaz para ajuste de suas propriedades eletroquímicas. Ao elucidar como a sulfonação afeta os mecanismos de armazenamento de carga, este estudo estabelece uma base para o desenvolvimento de tecnologias de supercapacitores orgânicos e ambientalmente mais sustentáveis. Para uma compreensão mais profunda da evolução química desses processos redox, ainda são necessários estudos *in situ*, como análises espectroeletroquímicas, além de abordagens computacionais, como cálculos baseados em Teoria do Funcional da Densidade (DFT), para esclarecer como a sulfonação modula a dinâmica de armazenamento de carga e os processos redox em nível molecular.

CAPÍTULO VIII
INFLUÊNCIA DE GRUPOS
CARBOXÍLICOS EM SUPERCAPACITORES
BASEADOS EM MELANINA/PEDOT:PSS

Neste capítulo, é apresentado o estudo de blendas de melaninas sulfonadas/PEDOT:PSS aplicadas como eletrodos para supercapacitores. Foram utilizadas três diferentes melaninas sulfonadas (SMel, SMel-T e SMel-P), sintetizadas sob distintas condições reacionais, com o objetivo de investigar a influência das funcionalidades oxigenadas, especialmente grupos carboxílicos, sobre os mecanismos de armazenamento de carga e o desempenho eletroquímico dos dispositivos.

Inicialmente, medidas de FTIR e UV-Vis foram realizadas para avaliar a formação das blendas e as possíveis interações intermoleculares entre as melaninas sulfonadas e o PEDOT:PSS. Em seguida, as propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram investigadas por meio de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os resultados demonstram que a incorporação das melaninas promove melhorias significativas no desempenho eletroquímico dos dispositivos, indicando uma contribuição relevante desses materiais para os processos de armazenamento de carga. Além disso, observou-se uma forte dependência entre o desempenho dos SCs e a composição química das melaninas, particularmente em relação à presença de grupos carboxílicos e suas possíveis contribuições pseudocapacitivas.

Embora estudos complementares ainda sejam necessários para elucidar detalhadamente os mecanismos envolvidos, os resultados obtidos evidenciam o potencial das melaninas sulfonadas como aditivos funcionais promissores para otimização de eletrodos à base de PEDOT:PSS em dispositivos de armazenamento de energia.

8.1. MOTIVAÇÃO

Como destacado no Capítulo IV, um trabalho recente publicado por nosso grupo [139] demonstrou que a incorporação de melaninas solúveis em água ao PEDOT:PSS promove um aumento significativo das capacitâncias volumétrica e gravimétrica do material. Esse comportamento foi atribuído a um melhor acoplamento iônico/eletrônico, favorecendo a injeção e difusão de íons do eletrólito no interior do eletrodo.

Além disso, é bem estabelecido na literatura que o DMSO atua como um dopante secundário eficiente para o PEDOT:PSS. A presença desse solvente induz uma reorganização estrutural das cadeias poliméricas, promovendo caminhos mais eficientes para o transporte

eletrônico. Simultaneamente, o DMSO favorece a solvatação da fase rica em PSS, reduzindo o caráter isolante dessa fração e aumentando a condutividade elétrica do material.

Nesse contexto, tais resultados motivaram o desenvolvimento de eletrodos baseados em blendas de melaninas sulfonadas/PEDOT:PSS para aplicação em supercapacitores. Como as melaninas sulfonadas apresentam boa solubilidade em DMSO, torna-se possível combinar, em um único sistema, os efeitos associados à melhoria da injeção iônica promovida pelas melaninas e ao aumento da condutividade elétrica decorrente da dopagem do PEDOT:PSS com DMSO.

Adicionalmente, a possibilidade de modular a proporção relativa entre unidades DHI e DHICA por meio de diferentes rotas de síntese das melaninas sulfonadas representa uma oportunidade relevante para investigar a influência desses monômeros sobre os mecanismos de armazenamento de energia. Dessa forma, o estudo dessas blendas também pode fornecer informações importantes sobre o papel das funcionalidades químicas presentes na melanina no desempenho eletroquímico dos dispositivos.

8.2. EXPERIMENTAL

8.2.1. MATERIAIS

Todos os produtos químicos utilizados foram de grau reagente. Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS, CLEVIOSTTM PH 1000) foi adquirido da Heraeus. 3-(3,4-dihidroxifenil)-DL-alanina, DL-3-hidroxitirosina (DL-DOPA), álcool polivinílico (PVA, 89-98 g mol⁻¹), DMSO, peróxido de benzoíla e acetonitrila foram adquiridos da Sigma Aldrich. Ácido ortofosfórico (H₃PO₄ 85%, 98 g mol⁻¹ foi adquirido da Êxodo Científica). Água deionizada de alta pureza utilizada para síntese química foi obtida de um sistema Milli-Q Millipore.

8.2.2. SÍNTESE DAS MELANINAS SULFONADAS

A síntese das três melaninas sulfonadas (SMel, SMel-T e SMel-P) foi realizada conforme o procedimento descrito na Seção 7.2.2 desta tese.

8.2.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA DE MELANINA SULFONADA/PEDOT:PSS

Inicialmente, as três melaninas sulfonadas (SMel, SMel-T e SMel-8P) foram dissolvidas em DMSO em concentração de 10 mg mL⁻¹ (20 mg de melanina sulfonada em 2 mL de DMSO).

Para garantir a completa dispersão dos materiais, as soluções foram submetidas a 20 min de banho ultrassônico, seguidos por 10 min de agitação magnética em temperatura ambiente.

Em seguida, 100 μL de cada solução de melanina sulfonada foram adicionados a frascos contendo 1 mL de PEDOT:PSS. As misturas obtidas foram novamente submetidas a 30 min de banho ultrassônico e 10 min de agitação magnética, visando garantir a homogeneidade das blends. Para a amostra controle, correspondente ao PEDOT:PSS puro, também foram adicionados 100 μL de DMSO, seguindo exatamente o mesmo procedimento experimental.

Adicionalmente, foi realizado um estudo da influência da concentração de SMel-8P nas propriedades da tinta de PEDOT:PSS. Para isso, a SMel-8P foi inicialmente dissolvida em DMSO nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg mL^{-1} , utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente. Posteriormente, 100 μL de cada solução precursora foram adicionados separadamente a 1 mL de PEDOT:PSS, seguidos por 30 min de banho ultrassônico e 10 min de agitação magnética, resultando nas tintas denominadas 10, 20, 30, 40 e 50% SMel-8P. A manutenção do mesmo volume de DMSO em todas as formulações foi adotada para minimizar possíveis variações associadas ao efeito do solvente sobre as propriedades do PEDOT:PSS.

A presença de grupos funcionais e as possíveis interações intermoleculares entre o PEDOT:PSS e as melaninas sulfonadas foram investigadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando o método de reflexão total atenuada (ATR). As análises foram realizadas em um espectrômetro Jasco FTIR-4600 (EUA), na faixa espectral entre 4000 e 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras, em temperatura ambiente.

As interações entre o PEDOT:PSS e as melaninas sulfonadas também foram avaliadas por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis). As medidas foram realizadas em soluções com concentração de 0,05 mg mL^{-1} , utilizando um espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050, em um intervalo espectral entre 250 e 1150 nm.

8.2.4. PREPARO DO GEL-ELETRÓLITO H_3PO_4 -PVA

Para a preparação do gel eletrólito, 0,5 g de PVA foram dissolvidos em 5 mL de água deionizada sob agitação magnética a 90 °C por 2 h. Após completa dissolução do polímero, 354 μL de H_3PO_4 foram adicionados à solução, de forma a obter uma concentração final de 1 M.

Em seguida, a solução foi mantida em temperatura ambiente por 24 h para estabilização do gel eletrólito, sendo posteriormente utilizada na montagem dos dispositivos.

8.2.5. MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS SUPERCAPACITORES DE ESTADO SÓLIDO BASEDOS EM MELANINA SULFONADA/PEDOT:PSS

Para a montagem dos SCs, 60 μL de cada solução foram depositados por *drop-casting* sobre dois eletrodos de aço inoxidável, em uma área ativa de 0,64 cm^2 , seguidos de tratamento térmico a 110 $^{\circ}\text{C}$ por 1 h para remoção do solvente e formação dos filmes eletroativos.

Posteriormente, 100 μL do eletrólito em gel H_3PO_4 -PVA foram depositados por *drop-casting* sobre a mesma área dos eletrodos. O eletrólito foi então seco em temperatura ambiente durante a noite, permitindo a formação de uma película de gel sobre a superfície dos eletrodos. Em seguida, os dois eletrodos foram montados em configuração sanduíche para obtenção dos supercapacitores simétricos de estado sólido.

Todos os eletrodos foram preparados com massa ativa de aproximadamente 0,6 mg, totalizando cerca de 1,2 mg por dispositivo. O esquema de montagem dos dispositivos é apresentado na Figura 51.

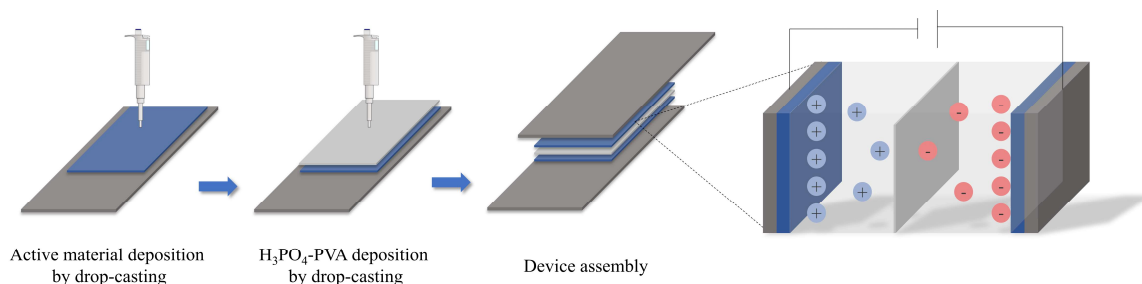


Figura 51. Representação esquemática do processo de obtenção dos SCs de melanina sulfonada/PEDOT:PSS, através da deposição do material sobre coletores de corrente de aço inox por *drop-casting*.

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGStat 302, equipado com o módulo de impedância FRA32M. A janela de potencial utilizada nas análises foi de 0,8 V, em concordância com diversos trabalhos da literatura envolvendo eletrodos à base de PEDOT:PSS [255–258].

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em velocidades de varredura entre 10 e 200 mV s^{-1} . Os experimentos de carga e descarga galvanostática foram conduzidos em correntes específicas variando de 0,1 a 1,0 A g^{-1} . As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto, utilizando amplitude de perturbação de 10 mV e intervalo de frequência entre 100 kHz e 0,1 Hz.

Todos os dados eletroquímicos foram tratados utilizando o software [67] (ver Apêndice B). Os valores normalizados de capacitância, energia e potência foram calculados considerando a massa total de material ativo presente nos dispositivos.

8.3. RESULTADOS

Para investigar a estrutura química das melaninas sulfonadas, foram realizadas medidas de FTIR, cujos resultados são apresentados na Figura 52. Os espectros obtidos estão em concordância com aqueles reportados em trabalhos anteriores para melaninas sulfonadas [118,223]. Além disso, as três melaninas sintetizadas (SMel, SMel-T e SMel-8P) apresentam perfis espectrais semelhantes, evidenciando a formação do mesmo tipo de estrutura química básica.

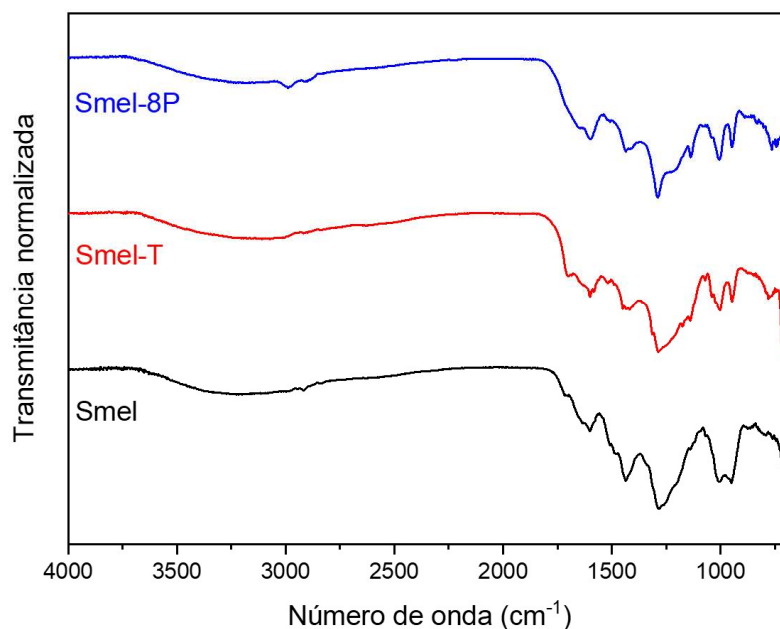


Figura 52. Espectros FTIR das melaninas sulfonadas (SMel, SMel-T e SMel-8P).

A banda larga observada entre 3500 e 2400 cm^{-1} é atribuída principalmente aos modos de alongamento associados a grupos ácido carboxílico (C–O e –COOH), grupos fenólicos (C–O/carboxil OH) e funções amino aromáticas presentes em moléculas indólicas e sistemas pirrólicos derivados de DHI e DHICA. A banda localizada em $\sim 1685 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao modo de alongamento C=O de grupos ácido carboxílico (–COOH). Já a região entre 1610 e 1650 cm^{-1} está associada aos modos de flexão aromática C=C e C=N, além de contribuições do alongamento C=O de grupos carbonílicos não carboxílicos. O modo de alongamento do grupo carboxilato ionizado (COO^-) pode ser observado em torno de 1579 cm^{-1} . Por sua vez, a região entre 1180 e 1295 cm^{-1} está relacionada aos modos de alongamento associados a grupos fenólicos e ácido carboxílico.

Além dessas bandas características, Bronze-Uhle et al. [223] mostraram que melaninas sulfonadas apresentam bandas adicionais associadas à formação de grupos sulfonados –SO₂X, as quais também foram observadas nos espectros obtidos neste trabalho e estão apresentadas na Tabela 9. Segundo os autores, a presença desses grupos é responsável pela solubilidade das melaninas sulfonadas em DMSO. Adicionalmente, o envelhecimento desses materiais pode levar à perda gradual dos grupos –SO₂X e, conseqüentemente, à redução da solubilidade.

Tabela 9. Posição e atribuição de bandas FTIR associados com grupos –SO₂X.

Banda IR	Atribuição	
1420-1330	–SO ₂	Alongamento assimétrico
1235-1145	–SO ₂	Alongamento simétrico
1020-850	–SO	Alongamento assimétrico
830-690	–SO	Alongamento simétrico
700-600	–C–S	Alongamento

Embora os espectros de FTIR das três melaninas sejam bastante semelhantes, diferenças estruturais importantes entre esses materiais têm sido reportadas na literatura. Piacenti-Silva et al. [134], por exemplo, demonstraram que a utilização de temperatura durante a síntese da SMel-T aumenta a velocidade de reação em comparação à SMel convencional, favorecendo simultaneamente a formação de unidades DHI. Em contrapartida, Ronsein et al. [259]

mostraram que a substituição do peróxido de benzoíla por oxigênio molecular durante a síntese da SMel-8P resulta em melaninas com maior proporção de unidades DHICA quando comparadas à SMel.

Dessa forma, a razão DHICA/DHI esperada para as melaninas estudadas segue a tendência SMel-T < SMel < SMel-8P, indicando um aumento progressivo da concentração de grupos carboxílicos nas melaninas sintetizadas sob pressão de oxigênio. Essa característica é particularmente relevante para aplicações em armazenamento de energia, uma vez que grupos –COOH podem contribuir tanto para a hidrofilicidade do material quanto para processos pseudocapacitivos associados ao armazenamento de carga.

Para investigar as possíveis interações entre o PEDOT:PSS e as melaninas sulfonadas, foram realizadas medidas de espectroscopia UV-Vis, cujos resultados são apresentados na Figura 53. O espectro da solução de PEDOT:PSS puro apresenta bandas características em aproximadamente 225 e 260 nm, atribuídas às transições eletrônicas associadas, respectivamente, aos grupos fenil substituídos do PSS e às unidades aromáticas do grupo EDOT [260,261]. Além disso, a ampla banda observada entre 600 e 900 nm está relacionada à transição $\pi-\pi^*$ do PEDOT [261].

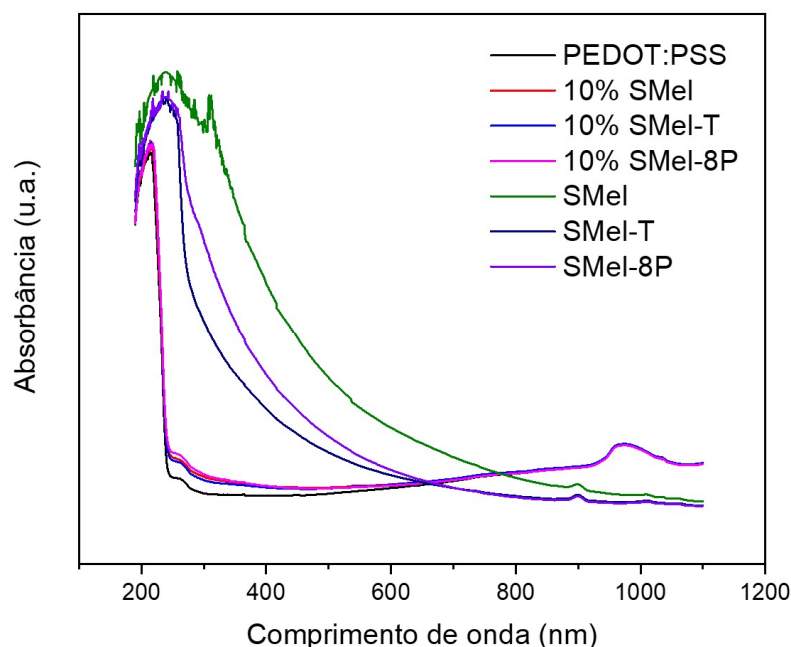


Figura 53. Espectro de absorção UV-Vis de soluções diluídas de PEDOT:PSS, SMel, SMel-T e SMel-8P, bem como das blendas PEDOT:PSS/Melaninas sulfonadas.

Por outro lado, as soluções de melanina sulfonada pura exibem espectros caracterizados por uma absorção ampla e contínua, cuja intensidade decresce exponencialmente em direção às regiões do visível e do infravermelho próximo [262]. Esse perfil espectral amplo e pouco definido é característico de melaninas e resulta da superposição de diferentes bandas associadas às subunidades estruturalmente heterogêneas presentes nesses materiais [263].

Após a incorporação das melaninas sulfonadas à matriz de PEDOT:PSS, observa-se uma leve atenuação das bandas atribuídas às frações PSS e PEDOT, acompanhada por um discreto aumento da absorbância na região entre 300 e 500 nm. Esse comportamento sugere a ocorrência de interações intermoleculares entre os componentes da blenda, possivelmente envolvendo interações π - π , ligações de hidrogênio e/ou interações eletrostáticas entre os grupos funcionais das melaninas sulfonadas e as cadeias do PEDOT:PSS.

Embora as alterações observadas nos espectros UV-Vis sejam sutis, os resultados indicam que a adição das melaninas promove modificações no ambiente eletrônico do polímero condutor, o que pode influenciar tanto o transporte eletrônico quanto os processos de inserção iônica nos eletrodos.

A Figura 54 apresenta os resultados obtidos por voltametria cíclica para os dispositivos simétricos de PEDOT:PSS contendo 10% de cada melanina sulfonada. Conforme mostrado na Figura 54a, a curva CV do dispositivo baseado em PEDOT:PSS puro, registrada a 10 mV s^{-1} , apresenta formato predominantemente retangular, indicando que o armazenamento de carga ocorre majoritariamente por meio da formação de dupla camada elétrica, característica de processos não faradaicos [19,54,65].

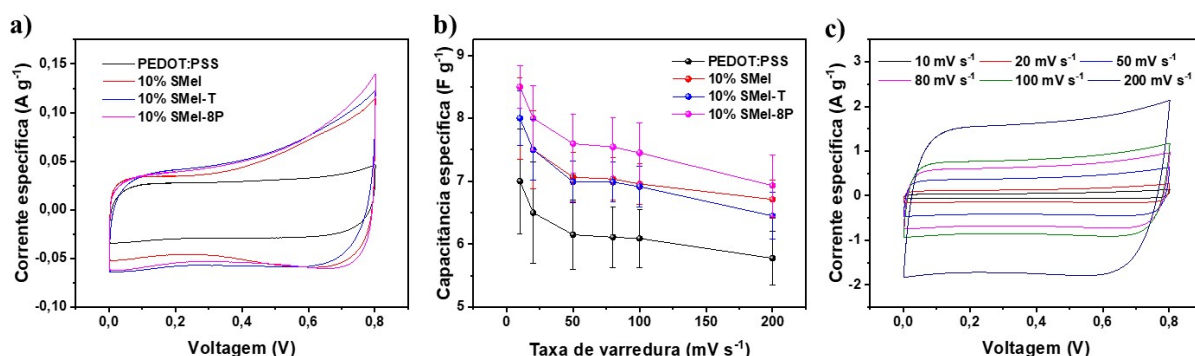


Figura 54. Curvas obtidas através do experimento de CV para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10% de SMel, SMel-T e SMel-8P. **(a)** Curvas CV obtidas a 10 mV s^{-1} , **(b)** Capacitância específica vs. velocidade de varredura, e **(c)** curvas CV de 10 a 200 mV s^{-1} para 10% SMel-8P.

Após a incorporação das melaninas sulfonadas, observa-se uma leve distorção do perfil retangular das curvas CV, acompanhada por um aumento da corrente específica. Esse comportamento sugere a introdução de contribuições faradaicas adicionais ao mecanismo de armazenamento de carga do dispositivo [48,264]. Os valores de capacitância específica calculados para cada dispositivo são apresentados na Figura 54b. Nota-se que, a 10 mV s^{-1} , o dispositivo de PEDOT:PSS puro apresenta capacitância específica de $7,0 \pm 0,8 \text{ F g}^{-1}$, enquanto a adição das melaninas promove aumento desse valor para todas as amostras investigadas, atingindo $8,5 \pm 0,3 \text{ F g}^{-1}$ para o dispositivo contendo 10% de SMel-8P, correspondente à melanina com maior concentração estimada de grupos carboxílicos.

Esse resultado indica que a incorporação das melaninas sulfonadas pode contribuir para o aumento da capacitância dos dispositivos de PEDOT:PSS por diferentes mecanismos. O primeiro está relacionado à introdução de processos redox associados às múltiplas formas de oxidação/redução presentes na estrutura química das melaninas. O segundo mecanismo pode estar associado à melhoria do transporte de carga na interface eletrodo/eletrólito, favorecida pela elevada condutividade iônica desses materiais e pela presença de grupos funcionais polares capazes de facilitar a difusão de íons no interior do eletrodo.

As curvas CV obtidas entre 10 e 200 mV s^{-1} para o dispositivo contendo 10% de SMel-8P são apresentadas na Figura 54c. Observa-se que o comportamento capacitivo do dispositivo é amplamente preservado mesmo em altas velocidades de varredura, evidenciando boa capacidade de taxa. Esse comportamento sugere a presença de caminhos eficientes para transporte eletrônico e difusão iônica, além de curtas distâncias de difusão no interior do eletrodo, características desejáveis para aplicações em dispositivos de alta potência [19].

A Figura 55 apresenta os resultados obtidos por meio dos experimentos de carga e descarga galvanostática para os dispositivos de PEDOT:PSS contendo melaninas sulfonadas. Conforme mostrado na Figura 55a, as curvas GCD do dispositivo baseado em PEDOT:PSS puro, registradas a $0,1 \text{ A g}^{-1}$, apresentam perfil predominantemente triangular, característica típica de dispositivos com comportamento capacitivo dominado por mecanismos de dupla camada elétrica [19,65].

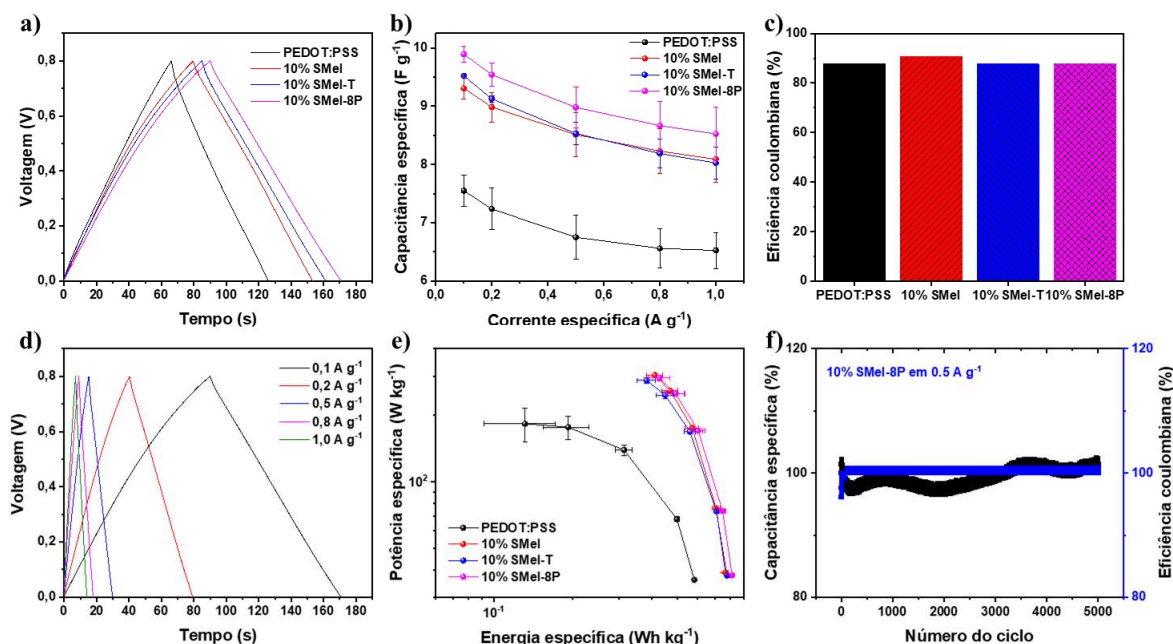


Figura 55. Curvas obtidas através do experimento de GCD para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10% de SMel, SMel-T e SMel-8P. **(a)** Curvas GCD obtidas à $0,1 \text{ A g}^{-1}$, **(b)** capacitância específica vs. corrente específica, **(c)** eficiência de Coulomb obtida a partir das curvas GCD à $0,1 \text{ A g}^{-1}$, **(d)** curvas GCD obtidas de $0,1$ a $1,0 \text{ A g}^{-1}$ para a amostra 10% SMel-8P, **(e)** plot de Ragone e **(f)** estabilidade cíclica e eficiência de Coulomb à $0,5 \text{ A g}^{-1}$ para o dispositivo 10% SMel-8P.

Após a incorporação das melaninas sulfonadas, observa-se uma leve curvatura nas curvas de carga e descarga, sugerindo a presença de contribuições faradaicas adicionais ao mecanismo de armazenamento de carga [48,264]. Ainda assim, o formato aproximadamente triangular das curvas é preservado e os perfis de carregamento/descarregamento permanecem altamente simétricos, indicando que os processos associados à formação de dupla camada elétrica continua sendo predominante nesses dispositivos, enquanto as contribuições pseudocapacitivas atuam de forma complementar [265].

Além disso, a adição das melaninas promove aumento do tempo de carga e descarga dos dispositivos, sendo esse efeito mais pronunciado para o eletrodo contendo 10% de SMel-8P, o que evidencia o aumento da capacitância nesses sistemas. Esse comportamento é confirmado pelos valores de capacitância específica apresentados na Figura 55b. Observa-se que o dispositivo contendo 10% de SMel-8P atinge capacitância específica de $9,8 \pm 0,1 \text{ F g}^{-1}$ a $0,1 \text{ A g}^{-1}$, enquanto o dispositivo baseado em PEDOT:PSS puro apresenta apenas $7,5 \pm 0,3 \text{ F g}^{-1}$.

Dessa forma, a incorporação da SMel-8P promove um aumento de aproximadamente 31% na capacitância específica do dispositivo.

A eficiência coulombiana dos dispositivos, apresentada na Figura 55c, permanece próxima de 88% para todas as amostras analisadas. Esse comportamento sugere a ocorrência de processos de autodescarga nos dispositivos. Segundo Noori et al. [19], a autodescarga em supercapacitores pode ocorrer principalmente devido à redistribuição de cargas entre a superfície e o interior do material eletroativo, à transferência redox entre espécies carregadas presentes no eletrólito e a processos de vazamento ôhmico.

As curvas GCD obtidas entre 0,1 e 1,0 A g⁻¹ para o dispositivo contendo 10% de SMel-8P são apresentadas na Figura 55d. Observa-se que o comportamento capacitivo do dispositivo é preservado mesmo em elevadas densidades de corrente, evidenciando boa estabilidade eletroquímica e eficiente transporte de cargas, características importantes para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia de alta potência.

Os gráficos de Ragone obtidos para os dispositivos são apresentados na Figura 55e. Observa-se que a incorporação das melaninas sulfonadas promove um aumento nos valores de energia e potência dos dispositivos. Para o dispositivo baseado em PEDOT:PSS puro, os maiores valores obtidos foram de $0,58 \pm 0,01$ Wh kg⁻¹ e $183,04 \pm 31,89$ W kg⁻¹, enquanto o dispositivo contendo 10% de SMel-8P atingiu $0,81 \pm 0,01$ Wh kg⁻¹ e $294,60 \pm 8,60$ W kg⁻¹. Esse aumento está diretamente relacionado à melhoria da capacitância específica promovida pela incorporação das melaninas sulfonadas.

Além disso, os dispositivos contendo 10% de SMel-8P apresentaram excelente estabilidade eletroquímica durante os testes de ciclabilidade. Conforme mostrado na Figura 55f, a retenção de capacitância e a eficiência coulombiana permaneceram próximas de 100% após 5000 ciclos de GCD realizados a 0,5 A g⁻¹, evidenciando o elevado ciclo de vida e a boa reversibilidade eletroquímica desses dispositivos.

Com o objetivo de compreender de forma mais detalhada os mecanismos de armazenamento de carga envolvidos, foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, cujos resultados são apresentados na Figura 56. Nos gráficos, os pontos correspondem aos dados experimentais, enquanto as linhas contínuas representam os ajustes realizados utilizando o software ZView 2.0.

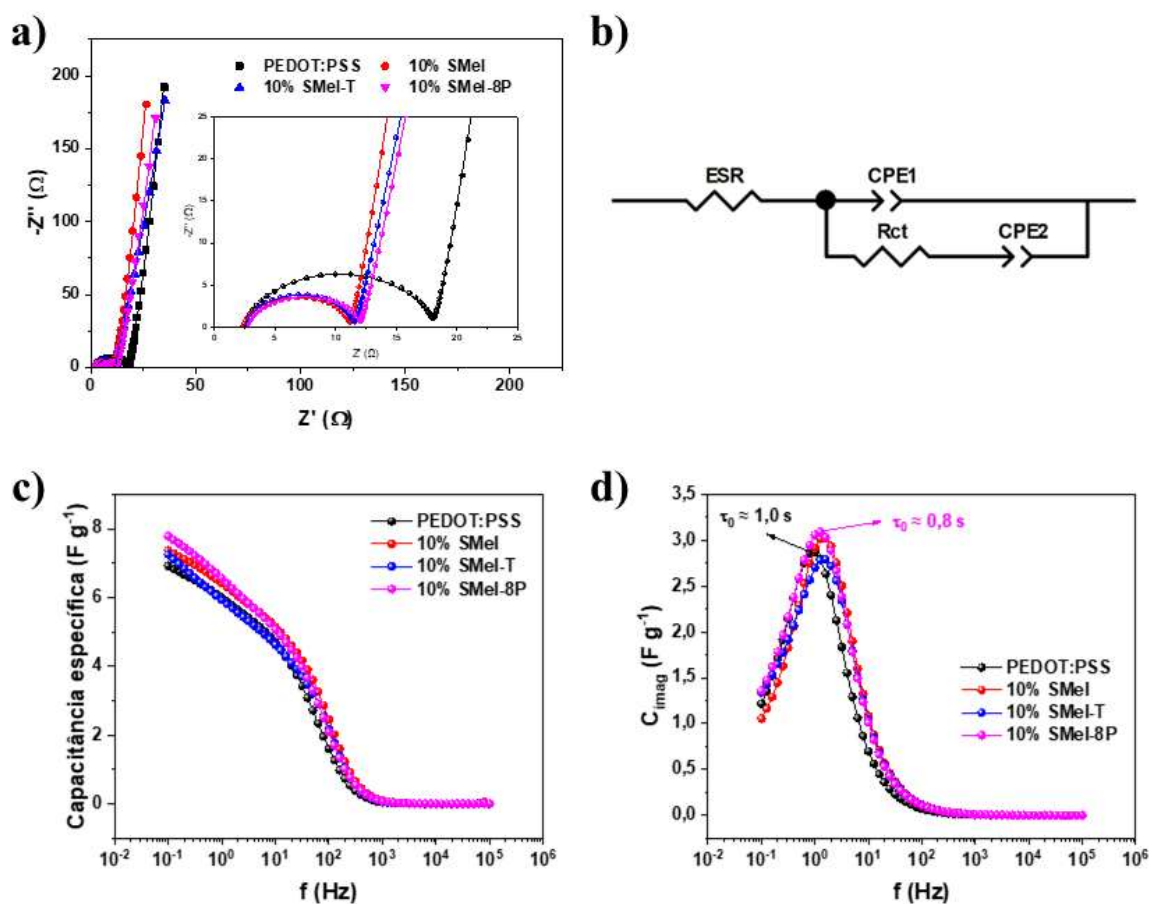


Figura 56. Curvas obtidas através do experimento de EIS para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10% de SMel, SMel-T e SMel-8P. **(a)** Plot de Nyquist, **(b)** circuito elétrico obtido pelos fittings de impedância através do software ZView, **(c)** capacitância específica vs. frequência e **(d)** capacitância imaginária específica vs. frequência.

O diagrama de Nyquist apresentado na Figura 56a revela comportamento semelhante para todas as amostras, caracterizado por uma região semicircular em altas frequências seguida por uma cauda na região de baixas frequências. Segundo Mathis et al. [65], esse perfil é típico de sistemas pseudocapacitivos. Além disso, observa-se uma redução significativa no raio do semicírculo após a incorporação das melaninas sulfonadas, indicando diminuição da resistência de transferência de carga (R_{ct}) dos dispositivos.

As curvas experimentais foram ajustadas utilizando um circuito equivalente baseado no modelo de Randles modificado [69], apresentado na Figura 56b. Nesse circuito, ESR representa a resistência série equivalente, R_{ct} corresponde à resistência de transferência de carga, enquanto CPE1 e CPE2 representam elementos de fase constante (*constant phase elements*). Os valores obtidos para cada componente são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores dos componentes eletrônicos obtidos a partir do ajuste dos dados de EIS para as amostras de PEDOT:PSS, 10% SMel, 10% SMel-T e 10% SMel-8P (ajuste feito pelo software ZView).

	PEDOT	10% SMel	10% SMel-T	10% SMel-8P
ESR (Ω)	2,26	2,02	2,28	2,28
Q_1 ($10^{-6} \Omega^{-1} s^n$)	2,02	2,06	2,49	2,08
n_1	0,85	0,84	0,88	0,80
R_{ct} (Ω)	15,97	9,27	9,35	9,91
Q_2 ($10^{-6} \Omega^{-1} s^n$)	5,32	5,72	4,95	5,51
n_2	0,91	0,90	0,90	0,90

A partir dos resultados ajustados, observa-se que a maioria dos parâmetros eletroquímicos permanece praticamente inalterada após a incorporação das melaninas sulfonadas. Entretanto, os valores de R_{ct} apresentam redução de aproximadamente 43% em comparação ao dispositivo de PEDOT:PSS puro. Segundo Lou [266], R_{ct} está associada à resistência enfrentada pelos íons durante a transferência do eletrólito para o interior do eletrodo através da interface eletrodo/eletrólito. Dessa forma, a redução observada sugere que a presença das melaninas favorece a acessibilidade iônica, reduz as distâncias efetivas de difusão e melhora os processos de transferência eletrônica no sistema.

Esse efeito tende a se intensificar com o aumento da concentração de melanina sulfonada na tinta de PEDOT:PSS, como será discutido posteriormente. Por fim, a Figura 56c apresenta os valores de capacitância em função da frequência obtidos a partir dos experimentos de EIS. Observa-se que a incorporação das melaninas sulfonadas promove aumento da capacitância específica do PEDOT:PSS em praticamente toda a faixa de frequência analisada, sendo esse efeito mais pronunciado na região de baixas frequências, onde os processos difusivos e pseudocapacitivos se tornam mais relevantes.

Outro parâmetro importante para avaliação do desempenho de supercapacitores é o tempo de relaxação τ_0 (também denominado constante de tempo), que representa o tempo

mínimo necessário para que o dispositivo forneça a energia armazenada com elevada eficiência de potência. Esse parâmetro pode ser calculado pela seguinte relação [267]:

$$\tau_0 = \frac{1}{f_0} \quad 40$$

em que f_0 corresponde à frequência na qual a parte imaginária da capacitância atinge seu valor máximo, conforme apresentado na Figura 56d. A frequência de relaxação f_0 define a transição entre os comportamentos resistivo e capacitivo do material. Em frequências superiores a f_0 , a capacitância torna-se fortemente dependente da frequência aplicada. Por outro lado, em frequências inferiores a f_0 , o dispositivo é capaz de acessar praticamente toda a capacitância disponível [268,269].

Os valores de τ_0 e f_0 obtidos para o PEDOT:PSS puro e para os dispositivos contendo melaninas sulfonadas são apresentados na Tabela 11. Observa-se uma redução no tempo de relaxação após a incorporação das melaninas, variando de aproximadamente 1,0 s para o dispositivo de PEDOT:PSS puro para cerca de 0,8 s nas blendas contendo melanina sulfonada.

Tabela 11. Valores de f_0 e τ_0 obtidos para os dispositivos de PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/melaninas sulfonadas, obtidos através das curvas de capacitância imaginária vs. frequência.

Amostra	f_0 (Hz)	τ_0 (s)
PEDOT:PSS	1,0	1,0
10% SMel	1,6	0,8
10% SMel-T	1,6	0,8
10% SMel-8P	1,6	0,8

Segundo Khammar et al. [268], a redução de τ_0 está associada a uma aceleração dos processos de carga e descarga do dispositivo, indicando maior rapidez na resposta eletroquímica do sistema. Esse comportamento sugere melhora simultânea no transporte eletrônico e na difusão iônica após a incorporação das melaninas sulfonadas. Além disso, esse efeito tende a se intensificar com o aumento da concentração de melanina adicionada à tinta de PEDOT:PSS, conforme será discutido posteriormente.

Considerando os melhores resultados obtidos para o dispositivo contendo 10% de SMel-8P, foi investigada a influência da concentração de melanina sulfonada nas propriedades eletroquímicas das blendas PEDOT:PSS/SMel-8P. Para isso, foram preparadas tintas contendo concentrações entre 10 e 50% de SMel-8P.

A Figura 57 apresenta os resultados obtidos por voltametria cíclica para esses dispositivos. Conforme mostrado na Figura 57a, observa-se que a perda gradual do formato retangular das curvas CV, característica associada ao comportamento puramente capacitivo, torna-se mais pronunciada com o aumento da concentração de SMel-8P. Simultaneamente, ocorre um aumento significativo na corrente específica dos dispositivos, indicando maior contribuição de processos faradaicos para o armazenamento de carga.

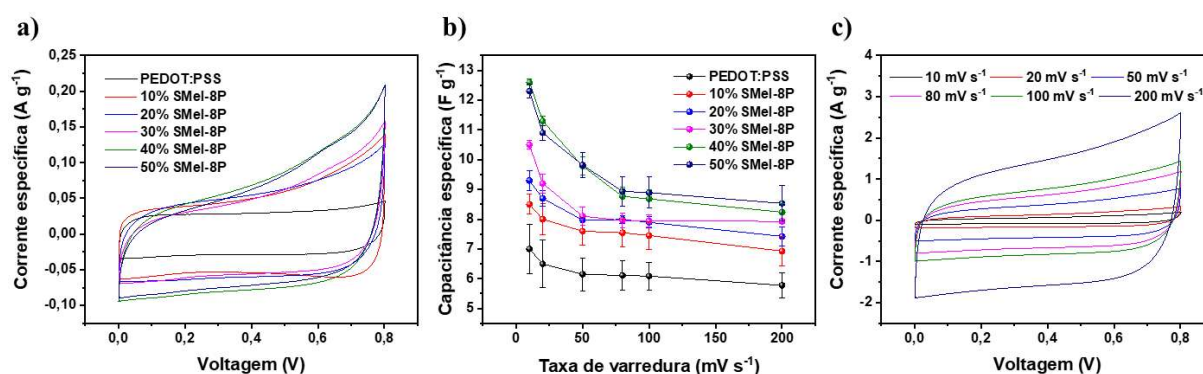


Figura 57. Curvas obtidas através do experimento de CV para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10-50% SMel-8P. **(a)** Curvas CV obtidas à 10 mV s⁻¹, **(b)** Capacitância específica vs. velocidade de varredura, e **(c)** curvas CV de 10 a 200 mV s⁻¹ para 10% SMel-8P.

Os valores de capacitância específica obtidos para cada composição são apresentados na Figura 57b. Nota-se que a capacitância aumenta progressivamente com a concentração de melanina sulfonada, atingindo um valor máximo para o dispositivo contendo 40% de SMel-8P. Nessa condição, a capacitância específica alcança $12,6 \pm 0,1 \text{ F g}^{-1}$, enquanto o dispositivo baseado em PEDOT:PSS puro apresenta apenas $7,5 \pm 0,3 \text{ F g}^{-1}$. Esse resultado corresponde a um aumento de aproximadamente 68% na capacitância específica em relação ao dispositivo sem melanina.

As curvas CV obtidas entre 10 e 200 mV s⁻¹ para o dispositivo contendo 40% de SMel-8P são apresentadas na Figura 57c. Embora a incorporação de maiores quantidades de melanina resulte em aumento significativo da capacitância, observa-se também uma redução na

capacidade de taxa dos dispositivos. Enquanto o PEDOT:PSS puro apresenta redução de aproximadamente 18% na capacitância específica entre 10 e 200 mV s^{-1} , o dispositivo contendo 40% de SMel-8P apresenta queda de cerca de 35% no mesmo intervalo de velocidade de varredura.

Esse comportamento sugere uma contribuição pseudocapacitiva mais significativa nos dispositivos contendo maiores concentrações de melanina sulfonada, uma vez que materiais pseudocapacitivos tendem a apresentar maior dependência da capacitância em relação à taxa de varredura [19]. Dessa forma, os resultados obtidos reforçam a hipótese de que a incorporação das melaninas sulfonadas introduz processos redox adicionais no sistema, contribuindo diretamente para o aumento da capacitância observada nos dispositivos.

A Figura 58 apresenta os resultados obtidos por meio dos experimentos de GCD para os dispositivos contendo diferentes concentrações de SMel-8P. Conforme mostrado na Figura 58a, o aumento da concentração de melanina sulfonada promove intensificação gradual da curvatura das curvas de carga e descarga, especialmente até a composição contendo 40% de SMel-8P. Simultaneamente, as curvas tornam-se progressivamente menos simétricas, comportamento tipicamente associado ao aumento da contribuição pseudocapacitiva no mecanismo de armazenamento de carga [48,264].

Além disso, observa-se aumento do tempo de carga e descarga para os dispositivos contendo maiores concentrações de SMel-8P, indicando incremento nos valores de capacitância específica. Esse comportamento é confirmado pelas curvas de capacitância específica em função da corrente específica apresentadas na Figura 58b. Os resultados mostram um aumento progressivo da capacitância até a composição contendo 40% de SMel-8P, condição na qual o dispositivo atinge $12,5 \pm 0,9 \text{ F g}^{-1}$, enquanto o PEDOT:PSS puro apresenta apenas $7,5 \pm 0,3 \text{ F g}^{-1}$.

A partir da Figura 58c, observa-se também uma discreta redução da eficiência coulombiana com o aumento da concentração de melanina sulfonada. Enquanto o dispositivo de PEDOT:PSS puro apresenta eficiência coulombiana próxima de 87%, os dispositivos contendo 40% de SMel-8P atingem aproximadamente 77%. Essa redução pode estar associada ao aumento da contribuição de processos faradaicos parcialmente reversíveis durante os ciclos de carga e descarga.

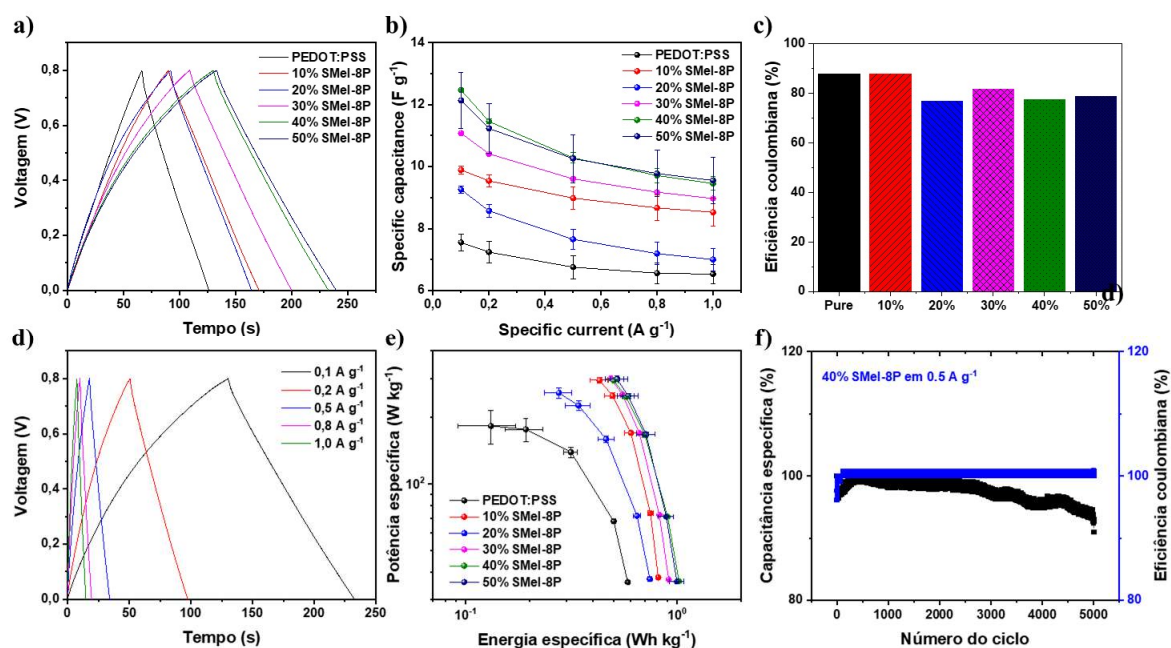


Figura 58. Curvas obtidas através do experimento de GCD para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10-50% SMel-8P. **(a)** Curvas GCD obtidas à 0,1 A g⁻¹, **(b)** capacitância específica vs. corrente específica, **(c)** eficiência de Coulomb obtida a partir das curvas GCD à 0,1 A g⁻¹, **(d)** curvas GCD obtidas de 0,1 a 1,0 A g⁻¹ para a amostra 40% SMel-8P, **(e)** plot de Ragone e **(f)** estabilidade cíclica e eficiência de Coulomb à 0,5 A g⁻¹ para o dispositivo 40% SMel-8P.

Apesar disso, as curvas GCD dos dispositivos contendo SMel-8P mantêm perfil predominantemente triangular mesmo em correntes específicas elevadas, conforme mostrado na Figura 58d para a amostra 40% SMel-8P, indicando manutenção do comportamento capacitivo do sistema no intervalo entre 0,1 e 1,0 A g⁻¹.

Os valores de energia e potência específica obtidos para os dispositivos são apresentados no gráfico de Ragone da Figura 58e. Observa-se que a incorporação de SMel-8P promove aumento significativo tanto da densidade de energia quanto da densidade de potência dos dispositivos. Enquanto o PEDOT:PSS puro apresenta valores máximos de $0,58 \pm 0,01$ Wh kg⁻¹ e $183,04 \pm 31,89$ W kg⁻¹, respectivamente, o dispositivo contendo 40% de SMel-8P atinge $1,02 \pm 0,01$ Wh kg⁻¹ e $294,07 \pm 4,92$ W kg⁻¹. Esses resultados correspondem a aumentos aproximados de 75% na densidade de energia e 61% na densidade de potência em relação ao dispositivo sem melanina.

A Figura 58f apresenta os resultados de estabilidade eletroquímica para o dispositivo contendo 40% de SMel-8P. Após 5000 ciclos de GCD, o dispositivo mantém aproximadamente

92% de sua capacitância inicial, evidenciando boa estabilidade ciclável. Embora esse resultado represente excelente retenção de capacitância, observa-se uma redução em relação ao comportamento apresentado pelo dispositivo contendo 10% de SMel-8P. Esse comportamento pode estar associado ao aumento da contribuição pseudocapacitiva no armazenamento de carga, especialmente devido à presença de processos redox irreversíveis ou parcialmente reversíveis [19].

Além disso, a eficiência coulombiana próxima de 100% ao longo do teste de ciclabilidade evidencia a boa reversibilidade eletroquímica e a elevada estabilidade operacional dos dispositivos contendo altas concentrações de melanina sulfonada.

A Figura 59 apresenta os resultados obtidos por EIS para os dispositivos contendo concentrações entre 10 e 50% de SMel-8P. As curvas de Nyquist mostradas na Figura 59a apresentam comportamento semelhante ao observado anteriormente para os dispositivos contendo menores concentrações de melanina, caracterizado por uma região semicircular em altas frequências seguida por uma cauda na região de baixas frequências. Esse perfil é típico de sistemas com contribuição pseudocapacitiva significativa [19,23].

Dessa forma, os resultados experimentais foram ajustados utilizando o mesmo circuito equivalente baseado no modelo de Randles modificado, apresentado na Figura 59, por meio do software ZView 2.0. Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes são apresentados na Tabela 12.

Observa-se que o aumento da concentração de SMel-8P promove redução progressiva do diâmetro do semicírculo nas curvas de Nyquist, indicando diminuição significativa da resistência de transferência de carga (R_{ct}) [19,23]. Embora a maioria dos componentes eletrônicos do circuito equivalente apresente pequenas variações após a incorporação da melanina sulfonada, os valores de R_{ct} sofrem redução bastante pronunciada.

Enquanto o dispositivo baseado em PEDOT:PSS puro apresenta R_{ct} de 15,97 Ω , o dispositivo contendo 40% de SMel-8P atinge apenas 1,19 Ω , correspondendo a uma redução de aproximadamente 92,5% na resistência de transferência de carga em relação à amostra pura. Esse resultado evidencia que a incorporação das melaninas sulfonadas favorece significativamente os processos de transporte de carga na interface eletrodo/eletrólito.

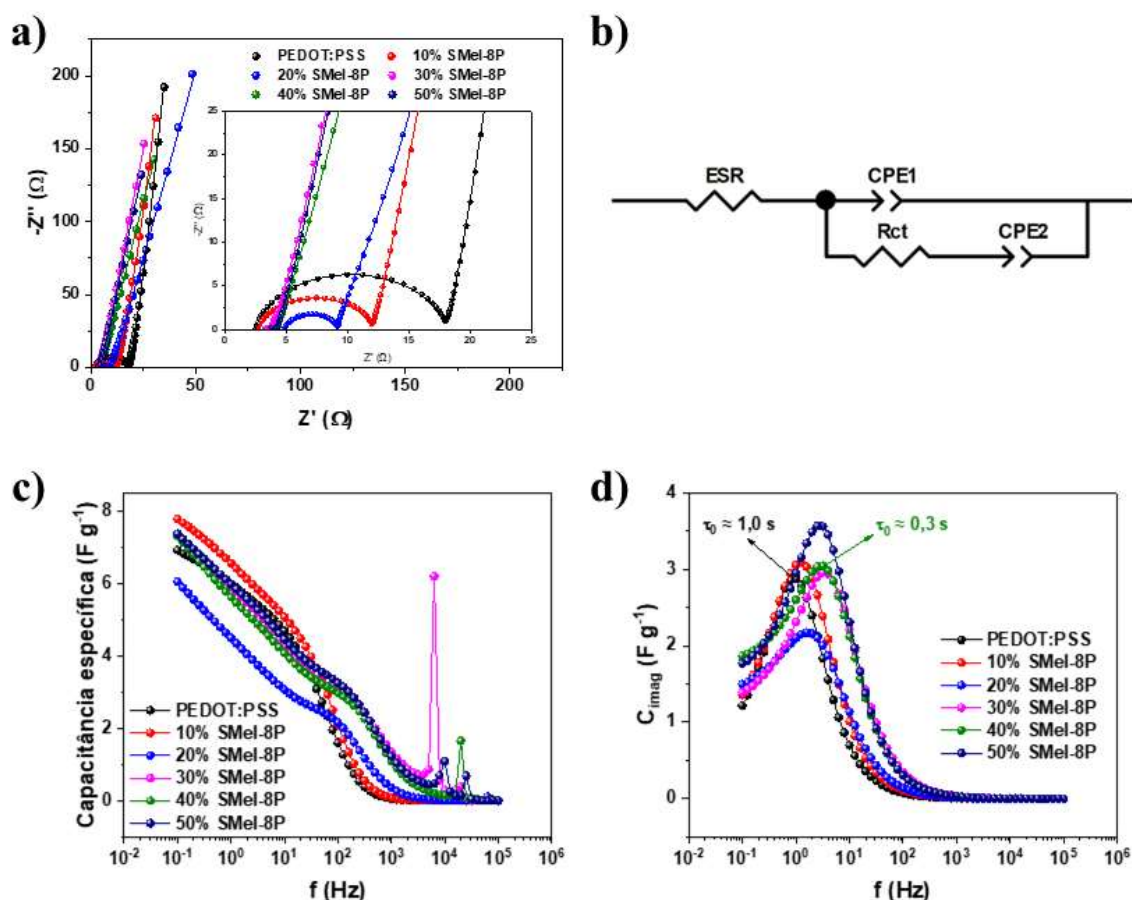


Figura 59. Curvas obtidas através do experimento de EIS para os dispositivos de PEDOT:PSS com 10-50% SMel-8P. **(a)** Plot de Nyquist, **(b)** circuito elétrico obtido pelos fittings de impedância através do software ZView, **(c)** capacitância específica vs. frequência e **(d)** capacitância imaginária específica vs. frequência.

Assim, os resultados obtidos corroboram a hipótese proposta anteriormente de que a adição de melaninas sulfonadas aumenta a capacitância dos dispositivos por meio da melhoria da troca de cargas na interface eletrodo/eletrólito, contribuindo simultaneamente para processos pseudocapacitivos adicionais [48,264]. Além disso, a presença dos grupos funcionais polares e da elevada condutividade iônica das melaninas sulfonadas pode favorecer a acessibilidade do eletrólito ao interior do eletrodo, reduzindo as limitações difusivas do sistema.

As curvas de capacitância específica em função da frequência são apresentadas na Figura 59c. Observa-se que os dispositivos contendo SMel-8P apresentam desempenho superior principalmente na região de altas frequências (10^2 – 10^4 Hz). Esse comportamento pode ser atribuído à presença da melanina sulfonada, que favorece a rápida difusão dos íons do eletrólito e acelera os processos de transferência de carga no dispositivo [270].

Tabela 12. Parâmetros dos circuitos eletrônicos utilizados para os ajustes das curvas EIS relacionados as amostras PEDOT:PSS/melaninas sulfonadas.

	PEDOT	10%	20%	30%	40%	50%
$R_s (\Omega)$	2,26	2,28	4,56	2,89	3,06	3,09
$Q_1 (10^{-6} \Omega^{-1} s^n)$	2,02	2,08	2,78	6,10	2,83	3,02
n_1	0,85	0,80	0,85	0,86	0,83	0,83
$R_{ct} (\Omega)$	15,97	9,91	4,66	0,82	1,19	1,11
$Q_2 (10^{-6} \Omega^{-1} s^n)$	5,32	5,51	3,69	6,81	6,18	10,58
n_2	0,91	0,90	0,88	0,74	0,81	0,76

Curvas de capacitância imaginária em função da frequência, apresentadas na Figura 59d, foram utilizadas para determinar os valores de frequência de relaxação (f_0) e tempo de relaxação (τ_0) dos dispositivos [268,269]. Os valores obtidos para cada amostra são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de f_0 e τ_0 obtidos para os dispositivos de PEDOT:PSS e 10-50% SMel-8P, obtidos através das curvas de capacitância imaginária vs. frequência.

Amostra	f_0 (Hz)	τ_0 (s)
PEDOT	1,0	1,0
10% SMel-8P	1,6	0,6
20% SMel-8P	3,2	0,3
30% SMel-8P	3,2	0,3
40% SMel-8P	3,2	0,3
50% SMel-8P	3,2	0,3

Conforme observado anteriormente, a incorporação de melaninas sulfonadas na matriz de PEDOT:PSS promove redução significativa do tempo de relaxação dos dispositivos. Enquanto o dispositivo baseado em PEDOT:PSS puro apresenta $\tau_0 = 1,0$ s, os dispositivos

contendo concentrações iguais ou superiores a 20% de SMel-8P apresentam valores reduzidos para aproximadamente $\tau_0 = 0,3$ s, correspondendo a uma diminuição de cerca de 70%.

Essa redução da constante de tempo indica que os dispositivos contendo SMel-8P são capazes de armazenar e fornecer energia de maneira mais rápida, refletindo melhora significativa na resposta eletroquímica e no desempenho de potência dos supercapacitores. Esse comportamento está em concordância com os resultados obtidos por CV, GCD e EIS, os quais evidenciam que a presença das melaninas sulfonadas favorece simultaneamente os processos de transporte eletrônico e difusão iônica no interior do eletrodo.

Além disso, os baixos valores de τ_0 obtidos para as blendas contendo maiores concentrações de SMel-8P reforçam a hipótese de que a incorporação das melaninas promove interfaces eletrodo/eletrólito mais eficientes, reduzindo limitações cinéticas associadas aos processos de armazenamento de carga.

Considerando a melhoria significativa no desempenho eletroquímico após a incorporação das melaninas sulfonadas, a Tabela 14 apresenta uma comparação entre diferentes supercapacitores simétricos baseados em PEDOT:PSS reportados na literatura e o melhor dispositivo desenvolvido neste trabalho (40% SMel-8P).

A partir dessa comparação, observa-se que os dispositivos contendo melanina sulfonada apresentam valores altamente competitivos de capacitância específica, densidade de energia, densidade de potência e estabilidade ciclável. Esses resultados evidenciam que a incorporação de melaninas sulfonadas constitui uma estratégia eficiente para otimização do desempenho eletroquímico de eletrodos baseados em PEDOT:PSS.

Na literatura, o PEDOT:PSS é amplamente empregado na fabricação de microsupercapacitores e dispositivos flexíveis devido à combinação entre elevada flexibilidade mecânica, processabilidade em solução e boas propriedades eletroquímicas. Nesse contexto, os resultados obtidos neste estudo demonstram uma abordagem simples, escalável e promissora para aprimorar o desempenho desses dispositivos sem comprometer suas propriedades estruturais e mecânicas.

Além disso, a utilização de melanina como componente funcional da blenda preserva características importantes associadas à biocompatibilidade do sistema, tornando esses

materiais particularmente interessantes para aplicações em dispositivos vestíveis, eletrônica biointegrada e sistemas sustentáveis de armazenamento de energia.

Tabela 14. Comparação de vários SCs simétricos baseados em PEDOT:PSS.

Eletrodo	Eletrólito	C (F g ⁻¹)	Energia (Wh kg ⁻¹)	Potência (W kg ⁻¹)	Ciclo de Vida
PEDOT:PSS/DMSO [271]	Suor	7.64 (0.07 A g ⁻¹)	0.61	26.20	75% (4000 ciclos)
PEDOT:PSS [272]	Etileno glicol	20 µF cm ⁻²	0.16	-	-
CC/PEDOT:PSS [273]	PVA/H ₃ PO ₄	73 (10 mV s ⁻¹)	2.6	2880	93% (2000 ciclos)
Nanofibras de PEDOT:PSS [257]	PVA/H ₃ PO ₄	3.6 (5 µA cm ⁻²)	0.32	11.8	92% (1000 ciclos)
HMeI/PEDOT:PSS [139]	PVA/H ₃ PO ₄	8.1 (0.1 A g ⁻¹)	0.62	36.2	93% (5000 ciclos)
40%SMel- 8P/PEDOT:PSS (este trabalho)	PVA/H ₃ PO ₄	12.5 (0.1 A g ⁻¹)	1.02	36.2	93% (5000 ciclos)

8.4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste capítulo, foi demonstrado que a incorporação de melaninas sulfonadas em eletrodos de PEDOT:PSS representa uma estratégia eficiente para melhorar o desempenho eletroquímico de supercapacitores de estado sólido. Os resultados obtidos por CV, GCD e EIS mostraram que a adição das melaninas promove aumento significativo da capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência dos dispositivos, além de reduzir substancialmente a resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito.

Entre as melaninas investigadas, a SMel-8P apresentou os melhores resultados, indicando forte relação entre a composição química da melanina, especialmente a maior concentração de grupos carboxílicos associada às unidades DHICA, e os mecanismos de armazenamento de carga observados nos dispositivos. Além disso, os resultados sugerem que a presença das melaninas sulfonadas favorece simultaneamente os processos de difusão iônica e

transporte eletrônico, promovendo contribuições pseudocapacitivas adicionais sem comprometer significativamente o comportamento capacitivo do PEDOT:PSS.

O aumento progressivo da concentração de SMel-8P nas blendas levou a melhorias expressivas nas propriedades eletroquímicas, atingindo capacitâncias aproximadamente 68% superiores às do PEDOT:PSS puro e reduções de até 92,5% nos valores de resistência de transferência de carga. Os baixos valores de constante de tempo obtidos para os dispositivos contendo maiores concentrações de melanina também evidenciam a elevada capacidade de resposta desses sistemas em aplicações de alta potência.

Apesar dos resultados promissores, este estudo ainda demanda investigações complementares para compreensão mais aprofundada dos mecanismos físico-químicos envolvidos nas blendas melanina sulfonada/PEDOT:PSS. Em especial, estudos mais detalhados sobre as interações intermoleculares entre o PEDOT:PSS e a SMel-8P podem fornecer informações importantes sobre os mecanismos responsáveis pela melhoria observada no transporte de cargas e no armazenamento de energia.

Nesse contexto, técnicas avançadas de caracterização podem ser particularmente relevantes. Experimentos de espectroscopia Raman *in situ* ou *operando* podem auxiliar na investigação das alterações estruturais e eletrônicas do PEDOT:PSS durante os processos eletroquímicos. Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) de alta resolução podem fornecer informações sobre possíveis transferências de carga e modificações químicas entre os componentes da blenda. Além disso, técnicas como microscopia de força atômica condutiva (c-AFM), microscopia Kelvin probe (KPFM), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS/GISAXS) podem contribuir para compreensão das mudanças morfológicas, organização estrutural e distribuição de potencial elétrico no material.

Adicionalmente, investigações futuras podem explorar o efeito da melanina sulfonada sobre a cristalinidade, organização conformacional e segregação de fases do PEDOT:PSS, aspectos que possuem forte influência sobre o transporte eletrônico do polímero condutor.

Outro aspecto particularmente relevante deste estudo é a elevada processabilidade das blendas obtidas, uma vez que os materiais podem ser preparados em solução e depositados por métodos simples, como *drop-casting*, impressão ou técnicas de revestimento escaláveis. Essa característica torna as blendas melanina sulfonada/PEDOT:PSS extremamente promissoras

para aplicação em dispositivos miniaturizados, incluindo microsupercapacitores, eletrônica flexível e dispositivos vestíveis.

Além disso, a presença da melanina mantém características importantes associadas à biocompatibilidade do sistema, abrindo perspectivas para aplicações em dispositivos biointegrados e sistemas sustentáveis de armazenamento de energia. Dessa forma, os resultados apresentados neste capítulo demonstram que as melaninas sulfonadas constituem uma plataforma funcional promissora para o desenvolvimento de novos materiais híbridos para armazenamento eletroquímico de energia.

REFERÊNCIAS

- [1] A.B. Gallo, J.R. Simões-Moreira, H.K.M. Costa, M.M. Santos, E. Moutinho dos Santos, Energy storage in the energy transition context: A technology review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 65 (2016) 800–822. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.028>.
- [2] IPCC, *Climate Change 2023: Synthesis Report*, Geneva, Switzerland, 2023.
- [3] Global Wind Energy Council, *Global Wind Report 2023*, Brussels, Belgium, 2023.
- [4] International Energy Agency (IEA), *Tracking Clean Energy Progress 2023*, Paris, France, 2023.
- [5] REN21, *Renewables 2024 Global Status Report: Global Overview*, Paris, France, 2024.
- [6] R. Doherty, M. O'Malley, A New Approach to Quantify Reserve Demand in Systems With Significant Installed Wind Capacity, *IEEE Transactions on Power Systems* 20 (2005) 587–595. <https://doi.org/10.1109/TPWRS.2005.846206>.
- [7] P.D. Lund, J. Lindgren, J. Mikkola, J. Salpakari, Review of energy system flexibility measures to enable high levels of variable renewable electricity, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45 (2015) 785–807. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.057>.
- [8] P.H. Grünewald, T.T. Cockerill, M. Contestabile, P.J.G. Pearson, The socio-technical transition of distributed electricity storage into future networks—System value and stakeholder views, *Energy Policy* 50 (2012) 449–457. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.07.041>.
- [9] O.M. Toledo, D. Oliveira Filho, A.S.A.C. Diniz, Distributed photovoltaic generation and energy storage systems: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 506–511. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.08.007>.
- [10] S. Sundararagavan, E. Baker, Evaluating energy storage technologies for wind power integration, *Solar Energy* 86 (2012) 2707–2717. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.06.013>.

- [11] N.S. Hasan, M.Y. Hassan, M.S. Majid, H.A. Rahman, Review of storage schemes for wind energy systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21 (2013) 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.028>.
- [12] P. Simon, Y. Gogotsi, Perspectives for electrochemical capacitors and related devices, *Nat. Mater.* 19 (2020) 1151–1163. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0747-z>.
- [13] S. Zhou, P. Huang, T. Xiong, F. Yang, H. Yang, Y. Huang, D. Li, J. Deng, M. -Sadeeq (Jie T. Balogun, Sub-Thick Electrodes with Enhanced Transport Kinetics via In Situ Epitaxial Heterogeneous Interfaces for High Areal-Capacity Lithium Ion Batteries, *Small* 17 (2021). <https://doi.org/10.1002/sml.202100778>.
- [14] H.W. Park, K.C. Roh, Recent advances in and perspectives on pseudocapacitive materials for Supercapacitors—A review, *J. Power Sources* 557 (2023) 232558. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232558>.
- [15] M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4270. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>.
- [16] V. Molahalli, C. K. M.K. Singh, M. Agrawal, S.G. Krishnan, G. Hegde, Past decade of supercapacitor research – Lessons learned for future innovations, *J. Energy Storage* 70 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108062>.
- [17] S. Nanda, S. Ghosh, T. Thomas, Machine learning aided cyclic stability prediction for supercapacitors, *J. Power Sources* 546 (2022) 231975. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231975>.
- [18] S. Rani, N. Kumar, Y. Sharma, Recent progress and future perspectives for the development of micro-supercapacitors for portable/wearable electronics applications, *Journal of Physics: Energy* 3 (2021) 032017. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac01c0>.
- [19] A. Noori, M.F. El-Kady, M.S. Rahmanifar, R.B. Kaner, M.F. Mousavi, Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 1272–1341. <https://doi.org/10.1039/C8CS00581H>.
- [20] Y. Zhang, L. Wang, L. Zhao, K. Wang, Y. Zheng, Z. Yuan, D. Wang, X. Fu, G. Shen, W. Han, Flexible Self-Powered Integrated Sensing System with 3D Periodic Ordered Black

- Phosphorus@MXene Thin-Films, *Advanced Materials* 33 (2021). <https://doi.org/10.1002/adma.202007890>.
- [21] Y. Shao, L. Wei, X. Wu, C. Jiang, Y. Yao, B. Peng, H. Chen, J. Huangfu, Y. Ying, C.J. Zhang, J. Ping, Room-temperature high-precision printing of flexible wireless electronics based on MXene inks, *Nat. Commun.* 13 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30648-2>.
- [22] J. Ma, S. Zheng, Y. Cao, Y. Zhu, P. Das, H. Wang, Y. Liu, J. Wang, L. Chi, S. Liu, Z.S. Wu, Aqueous MXene/PH1000 Hybrid Inks for Inkjet-Printing Micro-Supercapacitors with Unprecedented Volumetric Capacitance and Modular Self-Powered Microelectronics, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021). <https://doi.org/10.1002/aenm.202100746>.
- [23] S.Y. Attia, S.G. Mohamed, Y.F. Barakat, H.H. Hassan, W. Al Zoubi, Supercapacitor electrode materials: addressing challenges in mechanism and charge storage, *Reviews in Inorganic Chemistry* 42 (2022) 53–88. <https://doi.org/10.1515/revic-2020-0022>.
- [24] H. Dai, G. Zhang, D. Rawach, C. Fu, C. Wang, X. Liu, M. Dubois, C. Lai, S. Sun, Polymer gel electrolytes for flexible supercapacitors: Recent progress, challenges, and perspectives, *Energy Storage Mater.* 34 (2021) 320–355. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.09.018>.
- [25] S. Alipoori, S. Mazinani, S.H. Aboutalebi, F. Sharif, Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges, *J. Energy Storage* 27 (2020) 101072. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101072>.
- [26] J. Pedro Aguiar dos Santos, F. Cesar Rufino, J.I. Yutaka Ota, R.C. Fernandes, R. Vicentini, C.J.B. Pagan, L. Morais Da Silva, H. Zanin, Best practices for electrochemical characterization of supercapacitors, *Journal of Energy Chemistry* 80 (2023) 265–283. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.12.034>.
- [27] S. Zhang, N. Pan, Supercapacitors Performance Evaluation, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201401401>.

- [28] S. Ardizzzone, G. Fregonara, S. Trasatti, “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 263–267. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)85068-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)85068-X).
- [29] L.M. Da Silva, R. Cesar, C.M.R. Moreira, J.H.M. Santos, L.G. De Souza, B.M. Pires, R. Vicentini, W. Nunes, H. Zanin, Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials, *Energy Storage Mater.* 27 (2020) 555–590. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.015>.
- [30] L.J. Wang, M.F. El-Kady, S. Dubin, J.Y. Hwang, Y. Shao, K. Marsh, B. McVerry, M.D. Kowal, M.F. Mousavi, R.B. Kaner, Flash Converted Graphene for Ultra-High Power Supercapacitors, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201500786>.
- [31] X. Yang, C. Cheng, Y. Wang, L. Qiu, D. Li, Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, *Science* (1979). 341 (2013) 534–537. <https://doi.org/10.1126/science.1239089>.
- [32] A. Davies, A. Yu, Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene, *Can. J. Chem. Eng.* 89 (2011) 1342–1357. <https://doi.org/10.1002/cjce.20586>.
- [33] W. Gu, G. Yushin, Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene, *WIREs Energy and Environment* 3 (2014) 424–473. <https://doi.org/10.1002/wene.102>.
- [34] B. Wang, C. Hu, L. Dai, Functionalized carbon nanotubes and graphene-based materials for energy storage, *Chemical Communications* 52 (2016) 14350–14360. <https://doi.org/10.1039/C6CC05581H>.
- [35] L. Sun, X. Wang, Y. Wang, Q. Zhang, Roles of carbon nanotubes in novel energy storage devices, *Carbon N. Y.* 122 (2017) 462–474. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.006>.

- [36] K. Wang, Y. Song, R. Yan, N. Zhao, X. Tian, X. Li, Q. Guo, Z. Liu, High capacitive performance of hollow activated carbon fibers derived from willow catkins, *Appl. Surf. Sci.* 394 (2017) 569–577. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.161>.
- [37] Y. Zhu, S. Cheng, W. Zhou, J. Jia, L. Yang, M. Yao, M. Wang, P. Wu, H. Luo, M. Liu, Porous Functionalized Self-Standing Carbon Fiber Paper Electrodes for High-Performance Capacitive Energy Storage, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 13173–13180. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01210>.
- [38] S. Jiang, T. Shi, X. Zhan, Y. Huang, Z. Tang, Superior electrochemical performance of carbon cloth electrode-based supercapacitors through surface activation and nitrogen doping, *Ionics (Kiel)*. 22 (2016) 1881–1890. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1723-0>.
- [39] G. Wang, H. Wang, X. Lu, Y. Ling, M. Yu, T. Zhai, Y. Tong, Y. Li, Solid-State Supercapacitor Based on Activated Carbon Cloths Exhibits Excellent Rate Capability, *Advanced Materials* 26 (2014) 2676–2682. <https://doi.org/10.1002/adma.201304756>.
- [40] J.-Y. Hong, J.J. Wie, Y. Xu, H.S. Park, Chemical modification of graphene aerogels for electrochemical capacitor applications, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 30946–30962. <https://doi.org/10.1039/C5CP04203H>.
- [41] W.-L. Song, K. Song, L.-Z. Fan, A Versatile Strategy toward Binary Three-Dimensional Architectures Based on Engineering Graphene Aerogels with Porous Carbon Fabrics for Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 4257–4264. <https://doi.org/10.1021/am508624x>.
- [42] H. Helmholtz, Studien über electrische Grenzsichten, *Ann. Phys.* 243 (1879) 337–382. <https://doi.org/10.1002/andp.18792430702>.
- [43] M. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 9 (1910) 457–468. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700>.
- [44] D.L. Chapman, A contribution to the theory of electrocapillarity, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 25 (1913) 475–481. <https://doi.org/10.1080/14786440408634187>.

- [45] O. Stern, ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT, *Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie* 30 (1924) 508–516. <https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182>.
- [46] D.C. Grahame, Properties of the Electrical Double Layer at a Mercury Surface. I. Methods of Measurement and Interpretation of Results, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 1207–1215. <https://doi.org/10.1021/ja01850a014>.
- [47] B.E. Conway, E. Gileadi, Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage, *Transactions of the Faraday Society* 58 (1962) 2493. <https://doi.org/10.1039/tf9625802493>.
- [48] S. Fleischmann, J.B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D. Jiang, V. Presser, V. Augustyn, Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials, *Chem. Rev.* 120 (2020) 6738–6782. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00170>.
- [49] F. Scholz, E.P.M. Leiva, Moïse Haïssinsky: The Discoverer of Underpotential Deposition, *ChemElectroChem* 5 (2018) 849–854. <https://doi.org/10.1002/celec.201700770>.
- [50] S. Trasatti, G. Buzzanca, Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 29 (1971) A1–A5. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(71\)80111-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80111-0).
- [51] J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow, Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699–2703. <https://doi.org/10.1149/1.2050077>.
- [52] H.Y. Lee, J.B. Goodenough, Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte, *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 220–223. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8128>.
- [53] M. Gholamian, J. Sundaram, A.Q. Contractor, Oxidation of formic acid at polyaniline-coated and modified-polyaniline-coated electrodes, *Langmuir* 3 (1987) 741–744. <https://doi.org/10.1021/la00077a030>.

- [54] H.-L. Girard, H. Wang, A. d'Entremont, L. Pilon, Physical Interpretation of Cyclic Voltammetry for Hybrid Pseudocapacitors, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 11349–11361. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00641>.
- [55] B.E. Conway, Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1539–1548. <https://doi.org/10.1149/1.2085829>.
- [56] B.E. Conway, Two-dimensional and quasi-two-dimensional isotherms for Li intercalation and upd processes at surfaces, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1249–1258. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80055-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80055-5).
- [57] M. Zukalová, M. Kalbáč, L. Kavan, I. Exnar, M. Graetzel, Pseudocapacitive lithium storage in TiO₂(B), *Chemistry of Materials* 17 (2005) 1248–1255. <https://doi.org/10.1021/cm048249t>.
- [58] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂, *Advanced Materials* 23 (2011) 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- [59] M.R. Lukatskaya, S. Kota, Z. Lin, M.-Q. Zhao, N. Shpigel, M.D. Levi, J. Halim, P.-L. Taberna, M.W. Barsoum, P. Simon, Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides, *Nat. Energy* 2 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.105i>.
- [60] B.E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska, The electrochemical study of multiple-state adsorption in monolayers, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 49–56. <https://doi.org/10.1021/ar00062a004>.
- [61] S. Hadži-Jordanov, H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, Surface oxidation and H deposition at ruthenium electrodes: Resolution of component processes in potential-sweep experiments, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 60 (1975) 359–362. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(75\)80270-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80270-1).
- [62] C. Costentin, T.R. Porter, J.-M. Savéant, How Do Pseudocapacitors Store Energy? Theoretical Analysis and Experimental Illustration, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 8649–8658. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14100>.

- [63] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185–A5189. <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>.
- [64] J.P. Aguiard dos Santos, Dynamics of solvated ions in supercapacitor electrodes under compression and low temperature conditions, Thesis, University of Campinas, 2022.
- [65] T.S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1902007. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>.
- [66] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [67] M.H. Boratto, J.V.M. Lima, G.G. Malliaras, C.F.O. Graeff, Supercapacitor auto analyser: An automated data analysis software for supercapacitor characterization, *J. Energy Storage* 63 (2023) 107095. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107095>.
- [68] M.M. Baig, I.H. Gul, S.M. Baig, F. Shahzad, The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors, *J. Energy Storage* 44 (2021) 103370. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103370>.
- [69] J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Discuss. Faraday Soc.* 1 (1947) 11. <https://doi.org/10.1039/df9470100011>.
- [70] R.M. Ronchi, J.T. Arantes, S.F. Santos, Synthesis, structure, properties and applications of MXenes: Current status and perspectives, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18167–18188. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.114>.
- [71] Y. Gogotsi, B. Anasori, The Rise of MXenes, *ACS Nano* 13 (2019) 8491–8494. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06394>.
- [72] M.A. Hope, A.C. Forse, K.J. Griffith, M.R. Lukatskaya, M. Ghidui, Y. Gogotsi, C.P. Grey, NMR reveals the surface functionalisation of Ti₃C₂ MXene, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 5099–5102. <https://doi.org/10.1039/C6CP00330C>.

- [73] M. Alhabeb, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x MXene), *Chemistry of Materials* 29 (2017) 7633–7644. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02847>.
- [74] J. Halim, K.M. Cook, M. Naguib, P. Eklund, Y. Gogotsi, J. Rosen, M.W. Barsoum, X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes), *Appl. Surf. Sci.* 362 (2016) 406–417. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.089>.
- [75] Q. Tan, W. Zhuang, M. Attia, R. Djugum, M. Zhang, Recent progress in additive manufacturing of bulk MAX phase components: A review, *J. Mater. Sci. Technol.* 131 (2022) 30–47. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.026>.
- [76] X. Lei, N. Lin, Structure and synthesis of MAX phase materials: a brief review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 47 (2022) 736–771. <https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1966384>.
- [77] S. De, S. Acharya, S. Sahoo, G.C. Nayak, Current trends in MXene research: properties and applications, *Mater. Chem. Front.* 5 (2021) 7134–7169. <https://doi.org/10.1039/D1QM00556A>.
- [78] M. Hu, H. Zhang, T. Hu, B. Fan, X. Wang, Z. Li, Emerging 2D MXenes for supercapacitors: status, challenges and prospects, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 6666–6693. <https://doi.org/10.1039/D0CS00175A>.
- [79] S.H. Overbury, A.I. Kolesnikov, G.M. Brown, Z. Zhang, G.S. Nair, R.L. Sacci, R. Lotfi, A.C.T. van Duin, M. Naguib, Complexity of Intercalation in MXenes: Destabilization of Urea by Two-Dimensional Titanium Carbide, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 10305–10314. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05913>.
- [80] O. Mashtalir, M. Naguib, V.N. Mochalin, Y. Dall’Agnese, M. Heon, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1716. <https://doi.org/10.1038/ncomms2664>.

- [81] O. Mashtalir, M.R. Lukatskaya, M. Zhao, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Amine-Assisted Delamination of Nb₂C MXene for Li-Ion Energy Storage Devices, *Advanced Materials* 27 (2015) 3501–3506. <https://doi.org/10.1002/adma.201500604>.
- [82] A. Feng, Y. Yu, F. Jiang, Y. Wang, L. Mi, Y. Yu, L. Song, Fabrication and thermal stability of NH₄HF₂-etched Ti₃C₂ MXene, *Ceram. Int.* 43 (2017) 6322–6328. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.039>.
- [83] M. Alhabeb, K. Maleski, T.S. Mathis, A. Sarycheva, C.B. Hatter, S. Uzun, A. Levitt, Y. Gogotsi, Selective Etching of Silicon from Ti₃SiC₂ (MAX) To Obtain 2D Titanium Carbide (MXene), *Angewandte Chemie* 130 (2018) 5542–5546. <https://doi.org/10.1002/ange.201802232>.
- [84] H. Wang, J. Zhang, Y. Wu, H. Huang, G. Li, X. Zhang, Z. Wang, Surface modified MXene Ti₃C₂ multilayers by aryl diazonium salts leading to large-scale delamination, *Appl. Surf. Sci.* 384 (2016) 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.060>.
- [85] M. Ghidui, M.R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance, *Nature* 516 (2014) 78–81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>.
- [86] J. Halim, S. Kota, M.R. Lukatskaya, M. Naguib, M. Zhao, E.J. Moon, J. Pitock, J. Nanda, S.J. May, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Synthesis and Characterization of 2D Molybdenum Carbide (MXene), *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 3118–3127. <https://doi.org/10.1002/adfm.201505328>.
- [87] P. Das, Z.-S. Wu, MXene for energy storage: present status and future perspectives, *Journal of Physics: Energy* 2 (2020) 032004. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab9b1d>.
- [88] Q. Jiang, Y. Lei, H. Liang, K. Xi, C. Xia, H.N. Alshareef, Review of MXene electrochemical microsupercapacitors, *Energy Storage Mater.* 27 (2020) 78–95. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.01.018>.
- [89] J. Pang, R.G. Mendes, A. Bachmatiuk, L. Zhao, H.Q. Ta, T. Gemming, H. Liu, Z. Liu, M.H. Rummeli, Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 72–133. <https://doi.org/10.1039/C8CS00324F>.

- [90] Y. Luo, W. Que, X. Bin, C. Xia, B. Kong, B. Gao, L.B. Kong, Flexible MXene-Based Composite Films: Synthesis, Modification, and Applications as Electrodes of Supercapacitors, *Small* 18 (2022). <https://doi.org/10.1002/sml.202201290>.
- [91] W. Luo, Y. Ma, T. Li, H.K. Thabet, C. Hou, M.M. Ibrahim, S.M. El-Bahy, B. Bin Xu, Z. Guo, Overview of MXene/conducting polymer composites for supercapacitors, *J. Energy Storage* 52 (2022) 105008. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105008>.
- [92] M.R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C.E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P.L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide, *Science* (1979). 341 (2013) 1502–1505. <https://doi.org/10.1126/science.1241488>.
- [93] M.R. Lukatskaya, S. Bak, X. Yu, X. Yang, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Probing the Mechanism of High Capacitance in 2D Titanium Carbide Using In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201500589>.
- [94] M. Hu, T. Hu, Z. Li, Y. Yang, R. Cheng, J. Yang, C. Cui, X. Wang, Surface Functional Groups and Interlayer Water Determine the Electrochemical Capacitance of Ti₃C₂T_x MXene, *ACS Nano* 12 (2018) 3578–3586. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00676>.
- [95] C. Zhan, M. Naguib, M. Lukatskaya, P.R.C. Kent, Y. Gogotsi, D. Jiang, Understanding the MXene Pseudocapacitance, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 1223–1228. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00200>.
- [96] Z. Lin, P. Rozier, B. Duployer, P.-L. Taberna, B. Anasori, Y. Gogotsi, P. Simon, Electrochemical and in-situ X-ray diffraction studies of Ti₃C₂T_x MXene in ionic liquid electrolyte, *Electrochem. Commun.* 72 (2016) 50–53. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.08.023>.
- [97] M. Okubo, A. Sugahara, S. Kajiyama, A. Yamada, MXene as a Charge Storage Host, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 591–599. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00481>.
- [98] A. Iqbal, J. Hong, T.Y. Ko, C.M. Koo, Improving oxidation stability of 2D MXenes: synthesis, storage media, and conditions, *Nano Converg.* 8 (2021) 9. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00259-6>.

- [99] P.S. N. K., S.M. Jeong, C.S. Rout, MXene–carbon based hybrid materials for supercapacitor applications, *Energy Advances* 3 (2024) 341–365. <https://doi.org/10.1039/D3YA00502J>.
- [100] Y. Chae, S.J. Kim, S.-Y. Cho, J. Choi, K. Maleski, B.-J. Lee, H.-T. Jung, Y. Gogotsi, Y. Lee, C.W. Ahn, An investigation into the factors governing the oxidation of two-dimensional Ti₃C₂ MXene, *Nanoscale* 11 (2019) 8387–8393. <https://doi.org/10.1039/C9NR00084D>.
- [101] W. Cheng, J. Fu, H. Hu, D. Ho, Interlayer Structure Engineering of MXene-Based Capacitor-Type Electrode for Hybrid Micro-Supercapacitor toward Battery-Level Energy Density, *Advanced Science* 8 (2021) 2100775. <https://doi.org/10.1002/advs.202100775>.
- [102] Y. Long, Y. Tao, T. Shang, H. Yang, Z. Sun, W. Chen, Q. Yang, Roles of Metal Ions in MXene Synthesis, Processing and Applications: A Perspective, *Advanced Science* 9 (2022) 2200296. <https://doi.org/10.1002/advs.202200296>.
- [103] W. Liu, L. Li, C. Hu, D. Chen, G. Shen, Intercalation of Small Organic Molecules into Ti₃C₂T_x MXene Cathodes for Flexible High-Volume-Capacitance Zn-Ion Microsupercapacitor, *Adv. Mater. Technol.* 7 (2022) 2200158. <https://doi.org/10.1002/admt.202200158>.
- [104] Y. Dall’Agnese, P. Rozier, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, Capacitance of two-dimensional titanium carbide (MXene) and MXene/carbon nanotube composites in organic electrolytes, *J. Power Sources* 306 (2016) 510–515. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.036>.
- [105] L. Li, N. Zhang, M. Zhang, X. Zhang, Z. Zhang, Flexible Ti₃C₂T_x/PEDOT:PSS films with outstanding volumetric capacitance for asymmetric supercapacitors, *Dalton Transactions* 48 (2019) 1747–1756. <https://doi.org/10.1039/C8DT04374D>.
- [106] J. Vigneshwaran, R.L. Narayan, D. Ghosh, V. Chakkravarthy, S.P. Jose, Robust hierarchical three dimensional nickel cobalt tungstate-MXene nanocomposite for high performance symmetric coin cell supercapacitors, *J. Energy Storage* 56 (2022) 106102. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106102>.

- [107] P. Sivaharini, J. Vigneshwaran, S.P. Jose, C. Gopinathan, Electrochemical investigation of MnMoO₄ incorporated MXene Ti₃C₂Tx for energy storage applications, *Mater. Lett.* 361 (2024) 136097. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136097>.
- [108] S. Wustoni, A. Saleh, J.K. El-Demellawi, A. Koklu, A. Hama, V. Druet, N. Wehbe, Y. Zhang, S. Inal, MXene improves the stability and electrochemical performance of electropolymerized PEDOT films, *APL Mater.* 8 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0023187>.
- [109] Z. Chen, Y. Wang, J. Han, T. Wang, Y. Leng, Y. Wang, T. Li, Y. Han, Preparation of Polyaniline onto dl-Tartaric Acid Assembled MXene Surface as an Electrode Material for Supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 9326–9336. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01662>.
- [110] Y. Li, P. Kamdem, X.-J. Jin, Hierarchical architecture of MXene/PANI hybrid electrode for advanced asymmetric supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 850 (2021) 156608. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156608>.
- [111] C. Li, S. Wang, Y. Cui, X. Wang, Z. Yong, D. Liang, Y. Chi, Z. Wang, Sandwich-like MXene/ α -Fe₂O₃-C-MoS₂-PEDOT:PSS/MXene Film Electrodes with Ultrahigh Area Capacitance for Flexible Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2022) 9172–9182. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c23885>.
- [112] W. Liang, I. Zhitomirsky, MXene-polypyrrole electrodes for asymmetric supercapacitors, *Electrochim. Acta* 406 (2022) 139843. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139843>.
- [113] T. Chen, M. Li, Y. Li, S. Song, J. Kim, J. Bae, Synthesis of hierarchical structure MXene/PANI composite hybrid electrodes for supercapacitors, *Materials Science and Engineering: B* 290 (2023) 116354. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116354>.
- [114] L. Han, Y. Li, C. Chen, L. Liu, Z. Lu, Multifunctional enhanced energy density of flexible wide-temperature supercapacitors based on MXene/PANI conductive hydrogel, *Chemical Engineering Journal* 485 (2024) 149951. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149951>.

- [115] M. Boota, B. Anasori, C. Voigt, M.-Q. Zhao, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Pseudocapacitive Electrodes Produced by Oxidant-Free Polymerization of Pyrrole between the Layers of 2D Titanium Carbide (MXene), *Advanced Materials* 28 (2016) 1517–1522. <https://doi.org/10.1002/adma.201504705>.
- [116] J. Vigneshwaran, J. Jose, S. Thomas, A. Gagliardi, M. Thelakkat, S.P. Jose, Flexible quasi-solid-state supercapacitors based on Ti₃C₂-Polypyrrole nanocomposites, *Electrochim. Acta* 429 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141051>.
- [117] Y. Wang, X. Wang, X. Li, Y. Bai, H. Xiao, Y. Liu, G. Yuan, Scalable fabrication of polyaniline nanodots decorated MXene film electrodes enabled by viscous functional inks for high-energy-density asymmetric supercapacitors, *Chemical Engineering Journal* 405 (2021) 126664. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126664>.
- [118] J.V. Paulin, Structure-property correlations of synthetic eumelanin towards bioelectronic applications, Thesis, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), 2021.
- [119] P. Kumar, E. Di Mauro, S. Zhang, A. Pezzella, F. Soavi, C. Santato, F. Cicoira, Melanin-based flexible supercapacitors, *J. Mater. Chem. C Mater.* 4 (2016) 9516–9525. <https://doi.org/10.1039/C6TC03739A>.
- [120] J. V. Paulin, S.L. Fernandes, C.F.O. Graeff, Solid-State Electrochemical Energy Storage Based on Soluble Melanin, *Electrochem* 2 (2021) 264–273. <https://doi.org/10.3390/electrochem2020019>.
- [121] S. Ito, K. Wakamatsu, Quantitative Analysis of Eumelanin and Pheomelanin in Humans, Mice, and Other Animals: a Comparative Review, *Pigment Cell Res.* 16 (2003) 523–531. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0749.2003.00072.x>.
- [122] K. Wakamatsu, K. Fujikawa, F.A. Zucca, L. Zecca, S. Ito, The structure of neuromelanin as studied by chemical degradative methods, *J. Neurochem.* 86 (2003) 1015–1023. <https://doi.org/10.1046/j.1471-4159.2003.01917.x>.
- [123] P. Meredith, J. Riesz, Radiative Relaxation Quantum Yields for Synthetic Eumelanin, *Photochem. Photobiol.* 79 (2004) 211–216. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2004.tb00012.x>.

- [124] A.B. Mostert, K.J.P. Davy, J.L. Ruggles, B.J. Powell, I.R. Gentle, P. Meredith, Gaseous Adsorption in Melanins: Hydrophilic Biomacromolecules with High Electrical Conductivities, *Langmuir* 26 (2010) 412–416. <https://doi.org/10.1021/la901290f>.
- [125] S.R. Cicco, M. Ambrico, P.F. Ambrico, M.M. Talamo, A. Cardone, T. Ligonzo, R. Di Mundo, C. Giannini, T. Sibillano, G.M. Farinola, P. Manini, A. Napolitano, V. Criscuolo, M. d’Ischia, A water-soluble eumelanin polymer with typical polyelectrolyte behaviour by triethyleneglycol N-functionalization, *J. Mater. Chem. C Mater.* 3 (2015) 2810–2816. <https://doi.org/10.1039/C4TC01997K>.
- [126] L. Migliaccio, M. Gryszel, V. Ćerek, A. Pezzella, E.D. Głowacki, Aqueous photo(electro)catalysis with eumelanin thin films, *Mater. Horiz.* 5 (2018) 984–990. <https://doi.org/10.1039/C8MH00715B>.
- [127] P. Díaz, Y. Gimeno, P. Carro, S. González, P.L. Schilardi, G. Benítez, R.C. Salvarezza, A.H. Creus, Electrochemical Self-Assembly of Melanin Films on Gold, *Langmuir* 21 (2005) 5924–5930. <https://doi.org/10.1021/la0469755>.
- [128] M. Abbas, F. D’Amico, L. Morresi, N. Pinto, M. Ficcadenti, R. Natali, L. Ottaviano, M. Passacantando, M. Cuccioloni, M. Angeletti, R. Gunnella, Structural, electrical, electronic and optical properties of melanin films, *The European Physical Journal E* 28 (2009) 285–291. <https://doi.org/10.1140/epje/i2008-10437-9>.
- [129] F. Bloisi, A. Pezzella, M. Barra, F. Chiarella, A. Cassinese, L. Vicari, Matrix assisted pulsed laser deposition of melanin thin films, *J. Appl. Phys.* 110 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3602084>.
- [130] K.J. Lawrie, P. Meredith, R.P. McGeary, Synthesis and Polymerization Studies of Organic-Soluble Eumelanins†, *Photochem. Photobiol.* 84 (2008) 632–638. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2007.00295.x>.
- [131] E.S. Bronze-Uhle, J.V. Paulin, M. Piacenti-Silva, C. Battocchio, M.L.M. Rocco, C.F. de O. Graeff, Melanin synthesis under oxygen pressure, *Polym. Int.* 65 (2016) 1339–1346. <https://doi.org/10.1002/pi.5185>.

- [132] S.N. Dezidério, C.A. Brunello, M.I.N. da Silva, M.A. Cotta, C.F.O. Graeff, Thin films of synthetic melanin, *J. Non. Cryst. Solids* 338–340 (2004) 634–638. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.03.058>.
- [133] J.V. Paulin, J.D. McGettrick, C.F.O. Graeff, A.B. Mostert, Melanin system composition analyzed by XPS depth profiling, *Surfaces and Interfaces* 24 (2021) 101053. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101053>.
- [134] M. Piacenti-Silva, E.S. Bronze-Uhle, J. V. Paulin, C.F.O. Graeff, Temperature-enhanced synthesis of DMSO-Melanin, *J. Mol. Struct.* 1056–1057 (2014) 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.10.041>.
- [135] J.V. Paulin, A.G. Veiga, Y. Garcia-Basabe, M.L.M. Rocco, C.F. Graeff, Structural and optical properties of soluble melanin analogues with enhanced photoluminescence quantum efficiency, *Polym. Int.* 67 (2018) 550–556. <https://doi.org/10.1002/pi.5543>.
- [136] Y.J. Kim, W. Wu, S. Chun, J.F. Whitacre, C.J. Bettinger, Catechol-Mediated Reversible Binding of Multivalent Cations in Eumelanin Half-Cells, *Advanced Materials* 26 (2014) 6572–6579. <https://doi.org/10.1002/adma.201402295>.
- [137] P. Meredith, T. Sarna, The physical and chemical properties of eumelanin, *Pigment Cell Res.* 19 (2006) 572–594. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0749.2006.00345.x>.
- [138] L. Hong, J.D. Simon, Current Understanding of the Binding Sites, Capacity, Affinity, and Biological Significance of Metals in Melanin, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 7938–7947. <https://doi.org/10.1021/jp071439h>.
- [139] N.L. Nozella, J.V.M. Lima, R.F. de Oliveira, C.F. de O. Graeff, Melanin/PEDOT:PSS blend as organic mixed ionic electronic conductor (OMIEC) for sustainable electronics, *Mater. Adv.* (2023). <https://doi.org/10.1039/D3MA00573A>.
- [140] H.G. Lemos, J.H.H. Rossato, R.A. Ramos, J.V.M. Lima, L.J. Affonso, S. Trofimov, J.J.I. Michel, S.L. Fernandes, B. Naydenov, C.F.O. Graeff, Electron transport bilayer with cascade energy alignment based on Nb₂O₅–Ti₃C₂ MXene/TiO₂ for efficient perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. C Mater.* 11 (2023) 3571–3580. <https://doi.org/10.1039/D3TC00022B>.

- [141] J.P.F. Assunção, H.G. Lemos, J.H.H. Rossato, G.L. Nogueira, J.V.M. Lima, S.L. Fernandes, R.K. Nishihora, R. V. Fernandes, S.A. Lourenço, D. Bagnis, S.F. Santos, C.F.O. Graeff, Interface passivation with Ti₃C₂Tx-MXene doped PMMA film for highly efficient and stable inverted perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. C Mater.* 12 (2023) 562–574. <https://doi.org/10.1039/d3tc03810f>.
- [142] W.G. Nunes, B.G.A. Freitas, R.M. Beraldo, R.M. Filho, L.M. Da Silva, H. Zanin, A rational experimental approach to identify correctly the working voltage window of aqueous-based supercapacitors, *Sci. Rep.* 10 (2020) 19195. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75851-7>.
- [143] J. Xiao, J. Wen, J. Zhao, X. Ma, H. Gao, X. Zhang, A safe etching route to synthesize highly crystalline Nb₂CTx MXene for high performance asymmetric supercapacitor applications, *Electrochim. Acta* 337 (2020) 135803. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135803>.
- [144] S.A. Thomas, J. Cherusseri, A Review of Nb₂CTx MXene as an Emerging 2D Material: Synthesis, Applications in Rechargeable Batteries and Supercapacitors, Progress, and Outlook, *Energy & Fuels* 37 (2023) 7555–7576. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00503>.
- [145] J.V.M. Lima, H.G. Lemos, R.A. Silva, J.H.H. Rossato, M.H. Boratto, C.F.O. Graeff, Tailoring interlayer spacing of Ti₃C₂Tx MXene with organic acid doped polyaniline and polypyrrole for more stable supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds Communications* 3 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jacomc.2024.100007>.
- [146] V. Magesh, R. Atchudan, S. Arya, S.H. Mahadevegowda, A.K. Sundramoorthy, Tailored synthesis and morphological analysis of Mo₂CTx and Ti₃C₂Tx MXenes: a study on multilayered and delaminated architectures, *Nanoscale Adv.* 7 (2025) 8122–8137. <https://doi.org/10.1039/D5NA00669D>.
- [147] X. Ma, X. Liu, G. Liu, X. Tang, X. Zhang, Y. Ma, Y. Gao, X. Zang, N. Cao, Q. Shao, Superior dual-ion batteries enabled by mildly expanded graphite cathode and hierarchical MoS₂@C anode, *Electrochim. Acta* 474 (2024) 143568. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143568>.

- [148] S.M.M. Alonzo, B.P. Bastakoti, Expanding the interlayer spacing of MXene through nanoarchitecture design, *Mater. Today Nano* 32 (2025) 100704. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2025.100704>.
- [149] H. Ali, E.S. Al-Farraj, A.M. Abu-Dief, Y. Orooji, O. Iqbal, M.A. Alghamdi, A. Hayat, Y. Song, Intercalation and delamination in MXene: unlocking structural evolution and functional applications, *Coord. Chem. Rev.* 557 (2026) 217716. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2026.217716>.
- [150] K. Shevchuk, A. Sarycheva, C.E. Shuck, Y. Gogotsi, Raman Spectroscopy Characterization of 2D Carbide and Carbonitride MXenes, *Chemistry of Materials* 35 (2023) 8239–8247. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01742>.
- [151] D.M. Saju, R. Sapna, U. Deka, K. Hareesh, MXene material for supercapacitor applications: A comprehensive review on properties, synthesis and machine learning for supercapacitance performance prediction, *J. Power Sources* 647 (2025) 237302. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237302>.
- [152] H. Alnoor, A. Elsukova, J. Palisaitis, I. Persson, E.N. Tseng, J. Lu, L. Hultman, P.O.Å. Persson, Exploring MXenes and their MAX phase precursors by electron microscopy, *Mater. Today Adv.* 9 (2021) 100123. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100123>.
- [153] M. Mičušík, M. Šlouf, A. Stepura, Y. Soyka, E. Ovodok, M. Procházka, M. Omastová, Aging of 2D MXene nanoparticles in air: An XPS and TEM study, *Appl. Surf. Sci.* 610 (2023) 155351. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155351>.
- [154] Y. Liu, G. Tan, S. Feng, B. Zhang, T. Liu, Z. Wang, Y. Bi, Q. Yang, H. Ren, L. Lv, W. Liu, A. Xia, Q. Zhao, Localized surface plasmon resonance effect of V4C3-MXene for enhancing photothermal reduction of CO₂ in full solar spectrum, *Sep. Purif. Technol.* 326 (2023) 124726. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124726>.
- [155] X. Wang, S. Lin, H. Tong, Y. Huang, P. Tong, B. Zhao, J. Dai, C. Liang, H. Wang, X. Zhu, Y. Sun, S. Dou, Two-dimensional V4C3 MXene as high performance electrode materials for supercapacitors, *Electrochim. Acta* 307 (2019) 414–421. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.205>.

- [156] B. Shen, X. Liao, X. Zhang, H.T. Ren, J.H. Lin, C.W. Lou, T.T. Li, Synthesis of Nb₂C MXene-based 2D layered structure electrode material for high-performance battery-type supercapacitors, *Electrochim. Acta* 413 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140144>.
- [157] K.A.S. Usman, J. Zhang, D.Y. Hegh, A.O. Rashed, D. Jiang, P.A. Lynch, P. Mota-Santiago, K.L. Jarvis, S. Qin, E.L. Prime, M. Naebe, L.C. Henderson, J.M. Razal, Sequentially Bridged Ti₃C₂Tx MXene Sheets for High Performance Applications, *Adv. Mater. Interfaces* 8 (2021). <https://doi.org/10.1002/admi.202002043>.
- [158] S. Zhao, X. Wang, N. Kurra, Y. Gogotsi, Y. Gao, Effect of pinholes in Nb₄C₃ MXene sheets on its electrochemical behavior in aqueous electrolytes, *Electrochem. Commun.* 142 (2022) 107380. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107380>.
- [159] X. Zhao, H. Cao, B.J. Coleman, Z. Tan, I.J. Echols, E.B. Pentzer, J.L. Lutkenhaus, M. Radovic, M.J. Green, The Role of Antioxidant Structure in Mitigating Oxidation in Ti₃C₂Tx and Ti₂CTx MXenes, *Adv. Mater. Interfaces* 9 (2022). <https://doi.org/10.1002/admi.202200480>.
- [160] X. Zhao, A. Vashisth, J.W. Blivin, Z. Tan, D.E. Holta, V. Kotasthane, S.A. Shah, T. Habib, S. Liu, J.L. Lutkenhaus, M. Radovic, M.J. Green, pH, Nanosheet Concentration, and Antioxidant Affect the Oxidation of Ti₃C₂Tx and Ti₂CTx MXene Dispersions, *Adv. Mater. Interfaces* 7 (2020). <https://doi.org/10.1002/admi.202000845>.
- [161] P. Hu, P. Hu, T.D. Vu, M. Li, S. Wang, Y. Ke, X. Zeng, L. Mai, Y. Long, Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications, *Chem. Rev.* 123 (2023) 4353–4415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00546>.
- [162] T.-F. Yi, H.M.K. Sari, X. Li, F. Wang, Y.-R. Zhu, J. Hu, J. Zhang, X. Li, A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors, *Nano Energy* 85 (2021) 105955. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105955>.
- [163] Y. Chen, H. Yang, Z. Han, Z. Bo, J. Yan, K. Cen, K.K. Ostrikov, MXene-Based Electrodes for Supercapacitor Energy Storage, *Energy & Fuels* 36 (2022) 2390–2406. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04104>.

- [164] A. Raveendran, M. Chandran, R. Dhanusuraman, A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts, *RSC Adv.* 13 (2023) 3843–3876. <https://doi.org/10.1039/D2RA07642J>.
- [165] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) J23. <https://doi.org/10.1149/1.1856988>.
- [166] L. Tian, F. Xu, G. Sastre, A. Primo, J. Yu, H. García, Engineering MXene surfaces and heterostructure interfaces for efficient heterogeneous catalysis, *Chem. Soc. Rev.* (2026). <https://doi.org/10.1039/d5cs00376h>.
- [167] P. Bhojane, Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding, *J. Energy Storage* 45 (2022) 103654. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103654>.
- [168] M. dos Santos Klem, G. Leonardo Nogueira, N. Alves, High-performance symmetric supercapacitor based on molybdenum disulfide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) composite electrodes deposited by spray-coating, *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 9021–9038. <https://doi.org/10.1002/er.6434>.
- [169] W. Sun, X. Chen, Preparation and characterization of polypyrrole films for three-dimensional micro supercapacitor, *J. Power Sources* 193 (2009) 924–929. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.04.063>.
- [170] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 176 (1984) 275–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).
- [171] C.G. Real, R. Vicentini, W.G. Nunes, A.M. Pascon, F.A. Campos, L.M. Da Silva, R.G. Freitas, H. Zanin, Analyses of dispersive effects and the distributed capacitance in the time and frequency domains of activated carbon nanofiber electrodes as symmetric supercapacitors, *Electrochim. Acta* 402 (2022) 139299. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139299>.

- [172] C.C. Hsiao, J. Kasten, D. Johnson, B. Ngozichukwu, R.M.S. Yoo, S. Lee, A. Erdemir, A. Djire, Switchable Charge Storage Mechanism via in Situ Activation of MXene Enables High Capacitance and Stability in Aqueous Electrolytes, *ACS Nano* 18 (2024) 7180–7191. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c12226>.
- [173] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 14925–14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>.
- [174] Y. Peng, Z. Chen, R. Zhang, W. Zhou, P. Gao, J. Wu, H. Liu, J. Liu, A. Hu, X. Chen, Oxygen-Containing Functional Groups Regulating the Carbon/Electrolyte Interfacial Properties Toward Enhanced K⁺ Storage, *Nanomicro Lett.* 13 (2021) 192. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00722-3>.
- [175] D. Wei, W. Wu, J. Zhu, C. Wang, C. Zhao, L. Wang, A facile strategy of polypyrrole nanospheres grown on Ti₃C₂-MXene nanosheets as advanced supercapacitor electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 877 (2020) 114538. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114538>.
- [176] M. Hu, Z. Li, T. Hu, S. Zhu, C. Zhang, X. Wang, High-Capacitance Mechanism for Ti₃C₂T_x MXene by in Situ Electrochemical Raman Spectroscopy Investigation, *ACS Nano* 10 (2016) 11344–11350. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06597>.
- [177] J. Xing, M. Liao, C. Zhang, M. Yin, D. Li, Y. Song, The effect of anions on the electrochemical properties of polyaniline for supercapacitors, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017) 14030–14041. <https://doi.org/10.1039/C7CP02016C>.
- [178] S. Sinha, S. Bhadra, D. Khastgir, Effect of dopant type on the properties of polyaniline, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 3135–3140. <https://doi.org/10.1002/app.29708>.
- [179] O. Faruk, B. Adak, Recent advances in PEDOT:PSS integrated graphene and MXene-based composites for electrochemical supercapacitor applications, *Synth. Met.* 297 (2023) 117384. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117384>.
- [180] M.L. Mota, A. Carrillo, A.J. Verdugo, A. Olivas, J.M. Guerrero, E.C. De la Cruz, N. Noriega Ramírez, Synthesis and Novel Purification Process of PANI and PANI/AgNPs Composite, *Molecules* 24 (2019) 1621. <https://doi.org/10.3390/molecules24081621>.

- [181] A.S.N. Murthy, S. Pal, K.S. Reddy, Preparation of polypyrrole in aqueous media, *J. Mater. Sci. Lett.* 3 (1984) 745–747. <https://doi.org/10.1007/BF00719938>.
- [182] W. Shao, R. Jamal, F. Xu, A. Ubul, T. Abdiryim, The effect of a small amount of water on the structure and electrochemical properties of solid-state synthesized polyaniline, *Materials* 5 (2012) 1811–1825. <https://doi.org/10.3390/ma5101811>.
- [183] G. Qi, Z. Wu, H. Wang, Highly conductive and semitransparent free-standing polypyrrole films prepared by chemical interfacial polymerization, *J. Mater. Chem. C Mater.* 1 (2013) 7102–7110. <https://doi.org/10.1039/c3tc31340a>.
- [184] Y. Xia, J.M. Wiesinger, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method, *Chemistry of Materials* 7 (1995) 443–445. <https://doi.org/10.1021/cm00051a002>.
- [185] H.G. Lemos, D. Barba, G.S. Selopal, C. Wang, Z.M. Wang, A. Duong, F. Rosei, S.F. Santos, E.C. Venancio, Water-dispersible polyaniline/graphene oxide counter electrodes for dye-sensitized solar cells: Influence of synthesis route on the device performance, *Solar Energy* 207 (2020) 1202–1213. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.021>.
- [186] Y. Shen, M. Wan, Soluble conducting polypyrrole doped with DBSA-CSA mixed acid, *J. Appl. Polym. Sci.* 68 (1998) 1277–1284. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980523\)68:8<1277::AID-APP9>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980523)68:8<1277::AID-APP9>3.0.CO;2-A).
- [187] Y. Shen, M. Wan, Soluble conductive polypyrrole synthesized by in situ doping with β -naphthalene sulphonic acid, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 35 (1997) 3689–3695. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199712\)35:17<3689::AID-POLA8>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199712)35:17<3689::AID-POLA8>3.0.CO;2-N).
- [188] A. Kausaite-Minkstiniene, V. Mazeiko, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 483 (2015) 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.008>.
- [189] O. Ngamna, A. Morrin, A.J. Killard, S.E. Moulton, M.R. Smyth, G.G. Wallace, Inkjet printable polyaniline nanoformulations, *Langmuir* 23 (2007) 8569–8574. <https://doi.org/10.1021/la700540g>.

- [190] S. Kumar, M.A. Rehman, S. Lee, M. Kim, H. Hong, J.-Y. Park, Y. Seo, Supercapacitors based on Ti₃C₂T_x MXene extracted from supernatant and current collectors passivated by CVD-graphene, *Sci. Rep.* 11 (2021) 649. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80799-9>.
- [191] A. Numan, S. Rafique, M. Khalid, H.A. Zaharin, A. Radwan, N.A. Mokri, O.P. Ching, R. Walvekar, Microwave-assisted rapid MAX phase etching and delamination: A paradigm shift in MXene synthesis, *Mater. Chem. Phys.* 288 (2022) 126429. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126429>.
- [192] D. Qu, Y. Jian, L. Guo, C. Su, N. Tang, X. Zhang, W. Hu, Z. Wang, Z. Zhao, P. Zhong, P. Li, T. Du, H. Haick, W. Wu, An Organic Solvent-Assisted Intercalation and Collection (OAIC) for Ti₃C₂T_x MXene with Controllable Sizes and Improved Yield, *Nanomicro Lett.* 13 (2021) 188. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00705-4>.
- [193] J. Luo, C. Wang, H. Wang, X. Hu, E. Matios, X. Lu, W. Zhang, X. Tao, W. Li, Pillared MXene with Ultralarge Interlayer Spacing as a Stable Matrix for High Performance Sodium Metal Anodes, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1805946. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805946>.
- [194] K. Liang, R.A. Matsumoto, W. Zhao, N.C. Osti, I. Popov, B.P. Thapaliya, S. Fleischmann, S. Misra, K. Prenger, M. Tyagi, E. Mamontov, V. Augustyn, R.R. Unocic, A.P. Sokolov, S. Dai, P.T. Cummings, M. Naguib, Engineering the Interlayer Spacing by Pre-Intercalation for High Performance Supercapacitor MXene Electrodes in Room Temperature Ionic Liquid, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2104007. <https://doi.org/10.1002/adfm.202104007>.
- [195] B. Chen, Q. Song, Z. Zhou, C. Lu, A Novel Sandwiched Porous MXene/Polyaniline Nanofibers Composite Film for High Capacitance Supercapacitor Electrode, *Adv. Mater. Interfaces* 8 (2021) 2002168. <https://doi.org/10.1002/admi.202002168>.
- [196] L. Wang, W. Tao, L. Yuan, Z. Liu, Q. Huang, Z. Chai, J.K. Gibson, W. Shi, Rational control of the interlayer space inside two-dimensional titanium carbides for highly efficient uranium removal and imprisonment, *Chemical Communications* 53 (2017) 12084–12087. <https://doi.org/10.1039/C7CC06740B>.

- [197] K. Chen, Y. Guan, Y. Cong, H. Zhu, K. Li, J. Wu, Z. Dong, G. Yuan, Q. Zhang, X. Li, Vertically pillared V2CT /Ti3C2T flexible films for high-performance supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 906 (2022) 164302. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164302>.
- [198] M. Shekhirev, Y. Ogawa, C.E. Shuck, M. Anayee, T. Torita, Y. Gogotsi, Delamination of $Ti_3C_2T_x$ Nanosheets with NaCl and KCl for Improved Environmental Stability of MXene Films, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 16027–16032. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03701>.
- [199] A. Shayesteh Zeraati, S.A. Mirkhani, P. Sun, M. Naguib, P. V. Braun, U. Sundararaj, Improved synthesis of Ti3C2T: XMXenes resulting in exceptional electrical conductivity, high synthesis yield, and enhanced capacitance, *Nanoscale* 13 (2021) 3572–3580. <https://doi.org/10.1039/d0nr06671k>.
- [200] S.A. Haddadi, S. Hu, S. Ghaderi, A. Ghanbari, M. Ahmadipour, S.Y. Pung, S. Li, M. Feilizadeh, M. Arjmand, Amino-Functionalized MXene Nanosheets Doped with Ce(III) as Potent Nanocontainers toward Self-Healing Epoxy Nanocomposite Coating for Corrosion Protection of Mild Steel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 42074–42093. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c13055>.
- [201] S.A. Shah, T. Habib, H. Gao, P. Gao, W. Sun, M.J. Green, M. Radovic, Template-free 3D titanium carbide (Ti3C2Tx) MXene particles crumpled by capillary forces, *Chemical Communications* 53 (2017) 400–403. <https://doi.org/10.1039/C6CC07733A>.
- [202] T. Su, Z.D. Hood, M. Naguib, L. Bai, S. Luo, C.M. Rouleau, I.N. Ivanov, H. Ji, Z. Qin, Z. Wu, Monolayer Ti3C2Tx as an Effective Co-catalyst for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production over TiO2, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 4640–4651. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02268>.
- [203] E.L. Subtil, J. Gonçalves, H.G. Lemos, E.C. Venancio, J.C. Mierzwa, J. dos Santos de Souza, W. Alves, P. Le-Clech, Preparation and characterization of a new composite conductive polyethersulfone membrane using polyaniline (PANI) and reduced graphene oxide (rGO), *Chemical Engineering Journal* 390 (2020) 124612. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124612>.
- [204] T.A. Le, N.Q. Tran, Y. Hong, H. Lee, Intertwined Titanium Carbide MXene within a 3 D Tangled Polypyrrole Nanowires Matrix for Enhanced Supercapacitor Performances,

- Chemistry – A European Journal 25 (2018) chem.201804291.
<https://doi.org/10.1002/chem.201804291>.
- [205] D. Wang, Z. Li, K. Qi, Y. Qiu, X. Guo, Insights on the capacitance degradation of polypyrrole nanowires during prolonged cycling, *Polym. Degrad. Stab.* 202 (2022) 110034. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110034>.
- [206] Q. Jiang, N. Kurra, M. Alhabeib, Y. Gogotsi, H.N. Alshareef, All Pseudocapacitive MXene-RuO₂ Asymmetric Supercapacitors, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201703043>.
- [207] A.S. Levitt, M. Alhabeib, C.B. Hatter, A. Sarycheva, G. Dion, Y. Gogotsi, Electrospun MXene/carbon nanofibers as supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem. A Mater.* 7 (2019) 269–277. <https://doi.org/10.1039/C8TA09810G>.
- [208] J.W. Park, D.Y. Lee, H. Kim, J.S. Hyeon, M.J. De Andrade, R.H. Baughman, S.J. Kim, Highly loaded MXene/carbon nanotube yarn electrodes for improved asymmetric supercapacitor performance, *MRS Commun.* 9 (2019) 114–121. <https://doi.org/10.1557/mrc.2019.7>.
- [209] L. Horta-Romarís, M.V. González-Rodríguez, A. Lasagabáster, F. Rivadulla, M.-J. Abad, Thermoelectric properties and intrinsic conduction processes in DBSA and NaSIPA doped polyanilines, *Synth. Met.* 243 (2018) 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.06.002>.
- [210] S. Ban, J. Zhang, L. Zhang, K. Tsay, D. Song, X. Zou, Charging and discharging electrochemical supercapacitors in the presence of both parallel leakage process and electrochemical decomposition of solvent, *Electrochim. Acta* 90 (2013) 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.056>.
- [211] Y. Tian, F. Yang, W. Yang, Redox behavior and stability of polypyrrole film in sulfuric acid, *Synth. Met.* 156 (2006) 1052–1056. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.06.023>.
- [212] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Hydrrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon

- nanotube hybrid foam for supercapacitors, *Sci. Rep.* 4 (2014). <https://doi.org/10.1038/srep04452>.
- [213] D. Song, M. Li, Y. Jiang, Z. Chen, F. Bai, Y. Li, B. Jiang, Facile fabrication of MoS₂/PEDOT–PSS composites as low-cost and efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 279 (2014) 47–51. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.01.009>.
- [214] X. Wu, S. Zheng, Y. Huang, Z. Xu, Z. Liu, W. Yang, M. Yang, Electrolyte permeation and ion diffusion enhanced architectures for high performance all-solid-state flexible supercapacitors, *J. Power Sources* 482 (2021) 228996. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228996>.
- [215] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>.
- [216] D. Wei, W. Wu, J. Zhu, C. Wang, C. Zhao, L. Wang, A facile strategy of polypyrrole nanospheres grown on Ti₃C₂-MXene nanosheets as advanced supercapacitor electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 877 (2020) 114538. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114538>.
- [217] W. Yuan, L. Cheng, B. Zhang, H. Wu, 2D-Ti₃C₂ as hard, conductive substrates to enhance the electrochemical performance of MnO₂ for supercapacitor applications, *Ceram. Int.* 44 (2018) 17539–17543. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.086>.
- [218] W. Wu, D. Wei, J. Zhu, D. Niu, F. Wang, L. Wang, L. Yang, P. Yang, C. Wang, Enhanced electrochemical performances of organ-like Ti₃C₂ MXenes/polypyrrole composites as supercapacitors electrode materials, *Ceram. Int.* 45 (2019) 7328–7337. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.016>.
- [219] Y. Ren, J. Zhu, L. Wang, H. Liu, Y. Liu, W. Wu, F. Wang, Synthesis of polyaniline nanoparticles deposited on two-dimensional titanium carbide for high-performance supercapacitors, *Mater. Lett.* 214 (2018) 84–87. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.11.060>.

- [220] W. Wu, D. Niu, J. Zhu, Y. Gao, D. Wei, X. Liu, F. Wang, L. Wang, L. Yang, Organ-like Ti₃C₂ Mxenes/polyaniline composites by chemical grafting as high-performance supercapacitors, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 847 (2019) 113203. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113203>.
- [221] M. Zhu, Y. Huang, Q. Deng, J. Zhou, Z. Pei, Q. Xue, Y. Huang, Z. Wang, H. Li, Q. Huang, C. Zhi, Highly Flexible, Freestanding Supercapacitor Electrode with Enhanced Performance Obtained by Hybridizing Polypyrrole Chains with MXene, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201600969>.
- [222] M. Hoseinizadeh, N. Davari, A. Gouda, H. Hyat, M. Sain, D.C. Boffito, C. Santato, Ultrasound-Assisted Deposition of Sepia Melanin and Multiwalled Carbon Nanotubes on Carbon Cloth: Toward Sustainable Surface Engineering for Flexible Supercapacitors, *Adv. Sustain. Syst.* 8 (2024). <https://doi.org/10.1002/adsu.202400302>.
- [223] E.S. Bronze-Uhle, A. Batagin-Neto, P.H.P. Xavier, N.I. Fernandes, E.R. de Azevedo, C.F.O. Graeff, Synthesis and characterization of melanin in DMSO, *J. Mol. Struct.* 1047 (2013) 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.04.061>.
- [224] S. Shaheen Shah, S.M. Abu Nayem, N. Sultana, A.J. Saleh Ahammad, Md. Abdul Aziz, Preparation of Sulfur-doped Carbon for Supercapacitor Applications: A Review, *ChemSusChem* 15 (2022). <https://doi.org/10.1002/cssc.202101282>.
- [225] F.R. Maria Sundar Raj, N.V. Jaya, G. Boopathi, D. Kalpana, A. Pandurangan, S-doped activated mesoporous carbon derived from the *Borassus flabellifer* flower as active electrodes for supercapacitors, *Mater. Chem. Phys.* 240 (2020) 122151. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122151>.
- [226] J.H. Kim, Y. Ko, Y.A. Kim, K.S. Kim, C.-M. Yang, Sulfur-doped carbon nanotubes as a conducting agent in supercapacitor electrodes, *J. Alloys Compd.* 855 (2021) 157282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157282>.
- [227] Q. Lv, H. Hao, M. Ge, W. Li, S-doped graphene/mixed-valent manganese oxides composite electrode with superior performance for supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 819 (2020) 152970. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152970>.

- [228] N. Parveen, M.O. Ansari, S.A. Ansari, M.H. Cho, Simultaneous sulfur doping and exfoliation of graphene from graphite using an electrochemical method for supercapacitor electrode materials, *J. Mater. Chem. A Mater.* 4 (2016) 233–240. <https://doi.org/10.1039/C5TA07963B>.
- [229] J.V. Paulin, A.G. Veiga, Y. Garcia-Basabe, M.L.M. Rocco, C.F.O. Graeff, Structural and optical properties of soluble melanin analogues with enhanced photoluminescence quantum efficiency, *Polym. Int.* 67 (2018) 550–556. <https://doi.org/10.1002/pi.5543>.
- [230] M.S. Blois, A.B. Zahlan, J.E. Maling, Electron Spin Resonance Studies on Melanin, *Biophys. J.* 4 (1964) 471–490. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(64\)86797-7](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(64)86797-7).
- [231] J. V. Paulin, C.F.O. Graeff, A.B. Mostert, Decoding eumelanin’s spin label signature: a comprehensive EPR analysis, *Mater. Adv.* 5 (2024) 1395–1419. <https://doi.org/10.1039/D3MA01029E>.
- [232] J. V. Paulin, A. Batagin-Neto, C.F.O. Graeff, Identification of Common Resonant Lines in the EPR Spectra of Melanins, *J. Phys. Chem. B* 123 (2019) 1248–1255. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.8b09694>.
- [233] J. V. Paulin, A. Batagin-Neto, P. Meredith, C.F.O. Graeff, A.B. Mostert, Shedding Light on the Free Radical Nature of Sulfonated Melanins, *J. Phys. Chem. B* 124 (2020) 10365–10373. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.0c08097>.
- [234] Z. Huang, H. Lui, X.K. Chen, A. Alajlan, D.I. McLean, H. Zeng, Raman spectroscopy of in vivo cutaneous melanin, *J. Biomed. Opt.* 9 (2004) 1198. <https://doi.org/10.1117/1.1805553>.
- [235] P. Meredith, B.J. Powell, J. Riesz, S.P. Nighswander-Rempel, M.R. Pederson, E.G. Moore, Towards structure–property–function relationships for eumelanin, *Soft Matter* 2 (2006) 37–44. <https://doi.org/10.1039/B511922G>.
- [236] J. V. Paulin, C.F.O. Graeff, From nature to organic (bio)electronics: a review on melanin-inspired materials, *J. Mater. Chem. C Mater.* 9 (2021) 14514–14531. <https://doi.org/10.1039/D1TC03029A>.

- [237] J. Park, V. Kumar, X. Wang, P.S. Lee, W. Kim, Investigation of Charge Transfer Kinetics at Carbon/Hydroquinone Interfaces for Redox-Active-Electrolyte Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 33728–33734. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06863>.
- [238] A.Ch. Lazanas, M.I. Prodromidis, Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial, *ACS Measurement Science Au* 3 (2023) 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>.
- [239] A.M. Elshahawy, C. Guan, X. Li, H. Zhang, Y. Hu, H. Wu, S.J. Pennycook, J. Wang, Sulfur-doped cobalt phosphide nanotube arrays for highly stable hybrid supercapacitor, *Nano Energy* 39 (2017) 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.06.042>.
- [240] J. Shen, A. Liu, Y. Tu, G. Foo, C. Yeo, M.B. Chan-Park, R. Jiang, Y. Chen, How carboxylic groups improve the performance of single-walled carbon nanotube electrochemical capacitors?, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4220. <https://doi.org/10.1039/c1ee01479j>.
- [241] Y. Li, M. Zhou, Y. Wang, Q. Pan, Q. Gong, Z. Xia, Y. Li, Remarkably enhanced performances of novel polythiophene-grafting-graphene oxide composite via long alkoxy linkage for supercapacitor application, *Carbon N. Y.* 147 (2019) 519–531. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.03.030>.
- [242] L.G.S. Albano, E. Di Mauro, P. Kumar, F. Cicoira, C.F.O. Graeff, C. Santato, Novel insights on the physicochemical properties of eumelanins and their DMSO derivatives, *Polym. Int.* 65 (2016) 1315–1322. <https://doi.org/10.1002/pi.5167>.
- [243] L. Yang, B. Gu, Z. Chen, Y. Yue, W. Wang, H. Zhang, X. Liu, S. Ren, W. Yang, Y. Li, Synthetic Biopigment Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 30360–30367. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10956>.
- [244] W. Li, W. Yang, M. Wu, M. Zhao, X. Lu, Polydopamine-coated graphene for supercapacitors with improved electrochemical performances and reduced self-discharge, *Electrochim. Acta* 426 (2022) 140776. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140776>.
- [245] A. Gouda, A. Masson, M. Hoseinizadeh, F. Soavi, C. Santato, Biosourced quinones for high-performance environmentally benign electrochemical capacitors via interface

- engineering, *Commun. Chem.* 5 (2022) 98. <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00719-y>.
- [246] X. Wu, H. Yang, M. Yu, J. Liu, S. Li, Design principles of high-voltage aqueous supercapacitors, *Mater. Today Energy* 21 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100739>.
- [247] W. Deng, Y. Zhang, L. Yang, Y. Tan, M. Ma, Q. Xie, Sulfur-doped porous carbon nanosheets as an advanced electrode material for supercapacitors, *RSC Adv.* 5 (2015) 13046–13051. <https://doi.org/10.1039/C4RA14820G>.
- [248] Y. Huang, S.L. Candelaria, Y. Li, Z. Li, J. Tian, L. Zhang, G. Cao, Sulfurized activated carbon for high energy density supercapacitors, *J. Power Sources* 252 (2014) 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.004>.
- [249] K.M. Rao, M.S. Prasad, P. Rosaiah, M.R. Karim, S.S. Han, Sustainable supercapacitors of sulfur-doped carbon from environmentally friendly sodium lignosulfonate impregnated with bacterial cellulose, *Int. J. Biol. Macromol.* 282 (2024) 137067. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137067>.
- [250] S. Liu, Y. Cai, X. Zhao, Y. Liang, M. Zheng, H. Hu, H. Dong, S. Jiang, Y. Liu, Y. Xiao, Sulfur-doped nanoporous carbon spheres with ultrahigh specific surface area and high electrochemical activity for supercapacitor, *J. Power Sources* 360 (2017) 373–382. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.029>.
- [251] T. Wang, L.-X. Wang, D.-L. Wu, W. Xia, D.-Z. Jia, Interaction between Nitrogen and Sulfur in Co-Doped Graphene and Synergetic Effect in Supercapacitor, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9591. <https://doi.org/10.1038/srep09591>.
- [252] R. Xu, A. Gouda, M.F. Caso, F. Soavi, C. Santato, Melanin: A Greener Route To Enhance Energy Storage under Solar Light, *ACS Omega* 4 (2019) 12244–12251. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01039>.
- [253] N. Al-Shamery, X. Gong, C. Dosche, A. Gupta, M.W.M. Tan, J.W. Phua, P.S. Lee, Sustainable organic electrodes using black soldier fly-derived melanin for zinc-ion hybrid capacitors, *Commun. Mater.* 5 (2024) 156. <https://doi.org/10.1038/s43246-024-00602-4>.

- [254] A. Malekkhouyan, R. Eslami, P. Santhirakumaran, P. Emami Moghaddam, J. Kaur, M. Mehrvar, H. Zarrin, Wearable flexible solid-state supercapacitors: Interface engineering using functionalized hexagonal boron nitride, *Nano Energy* 136 (2025) 110745. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.110745>.
- [255] T. Cheng, Y.-Z. Zhang, J.-P. Yi, L. Yang, J.-D. Zhang, W.-Y. Lai, W. Huang, Inkjet-printed flexible, transparent and aesthetic energy storage devices based on PEDOT:PSS/Ag grid electrodes, *J. Mater. Chem. A Mater.* 4 (2016) 13754–13763. <https://doi.org/10.1039/C6TA05319J>.
- [256] M. Yoonessi, A. Borenstein, M.F. El-Kady, C.L. Turner, H. Wang, A.Z. Stieg, L. Pilon, Hybrid Transparent PEDOT:PSS Molybdenum Oxide Battery-like Supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 4629–4639. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02258>.
- [257] J. Cárdenas-Martínez, B.L. España-Sánchez, R. Esparza, J.A. Ávila-Niño, Flexible and transparent supercapacitors using electrospun PEDOT:PSS electrodes, *Synth. Met.* 267 (2020) 116436. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116436>.
- [258] X. Li, J. Shao, S.-K. Kim, C. Yao, J. Wang, Y.-R. Miao, Q. Zheng, P. Sun, R. Zhang, P. V. Braun, High energy flexible supercapacitors formed via bottom-up infilling of gel electrolytes into thick porous electrodes, *Nat. Commun.* 9 (2018) 2578. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04937-8>.
- [259] G.E. Ronsein, S. Miyamoto, E. Bechara, P. Di Mascio, G.R. Martinez, Oxidação de proteínas por oxigênio singlete: mecanismos de dano, estratégias para detecção e implicações biológicas, *Quim. Nova* 29 (2006) 563–568. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000300027>.
- [260] K.L. Woon, W.S. Wong, N. Chanlek, H. Nakajima, S. Tunmee, V.S. Lee, A. Ariffin, P. Songsiriritthigul, Work function modification of PEDOT:PSS by mixing with barium acetylacetonate, *RSC Adv.* 10 (2020) 17673–17680. <https://doi.org/10.1039/D0RA02575E>.
- [261] D.C. Sun, D.S. Sun, The synthesis and characterization of electrical and magnetic nanocomposite: PEDOT/PSS–Fe₃O₄, *Mater. Chem. Phys.* 118 (2009) 288–292. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.060>.

- [262] A.A. Kozlova, R.A. Verkhovskii, A. V. Ermakov, D.N. Bratashov, Changes in Autofluorescence Level of Live and Dead Cells for Mouse Cell Lines, *J. Fluoresc.* 30 (2020) 1483–1489. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02611-1>.
- [263] C. Grieco, F.R. Kohl, A.T. Hanes, B. Kohler, Probing the heterogeneous structure of eumelanin using ultrafast vibrational fingerprinting, *Nat. Commun.* 11 (2020) 4569. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18393-w>.
- [264] Y. Jiang, J. Liu, Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review, *Energy & Environmental Materials* 2 (2019) 30–37. <https://doi.org/10.1002/eem2.12028>.
- [265] J. Liu, J. Wang, C. Xu, H. Jiang, C. Li, L. Zhang, J. Lin, Z.X. Shen, Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design, *Advanced Science* 5 (2018). <https://doi.org/10.1002/advs.201700322>.
- [266] F. Lou, D. Chen, Aligned carbon nanostructures based 3D electrodes for energy storage, *Journal of Energy Chemistry* 24 (2015) 559–586. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.08.013>.
- [267] C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, C. Laberty-Robert, High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4174–4181. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.038>.
- [268] H. Khammar, A. Abdelwahab, H.S. Abdel-Samad, H.H. Hassan, Synergistic performance of simply fabricated polyaniline/carbon xerogel composite as supercapacitor electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 880 (2021) 114848. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114848>.
- [269] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292. <https://doi.org/10.1149/1.1543948>.
- [270] W. Xing, C.C. Huang, S.P. Zhuo, X. Yuan, G.Q. Wang, D. Hulicova-Jurcakova, Z.F. Yan, G.Q. Lu, Hierarchical porous carbons with high performance for supercapacitor electrodes, *Carbon* N. Y. 47 (2009) 1715–1722. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.024>.

- [271] L. Manjakkal, A. Pullanchiyodan, N. Yogeswaran, E.S. Hosseini, R. Dahiya, A Wearable Supercapacitor Based on Conductive PEDOT:PSS-Coated Cloth and a Sweat Electrolyte, *Advanced Materials* 32 (2020). <https://doi.org/10.1002/adma.201907254>.
- [272] T. Wakabayashi, M. Katsunuma, K. Kudo, H. Okuzaki, pH-Tunable High-Performance PEDOT:PSS Aluminum Solid Electrolytic Capacitors, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 2157–2163. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00210>.
- [273] N. Kumar, R.T. Ginting, J.-W. Kang, Flexible, large-area, all-solid-state supercapacitors using spray deposited PEDOT:PSS/reduced-graphene oxide, *Electrochim. Acta* 270 (2018) 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.069>.

APÊNDICE A
CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTARES:
CAPÍTULO V

APÊNDICE A. CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES: CAPÍTULO V

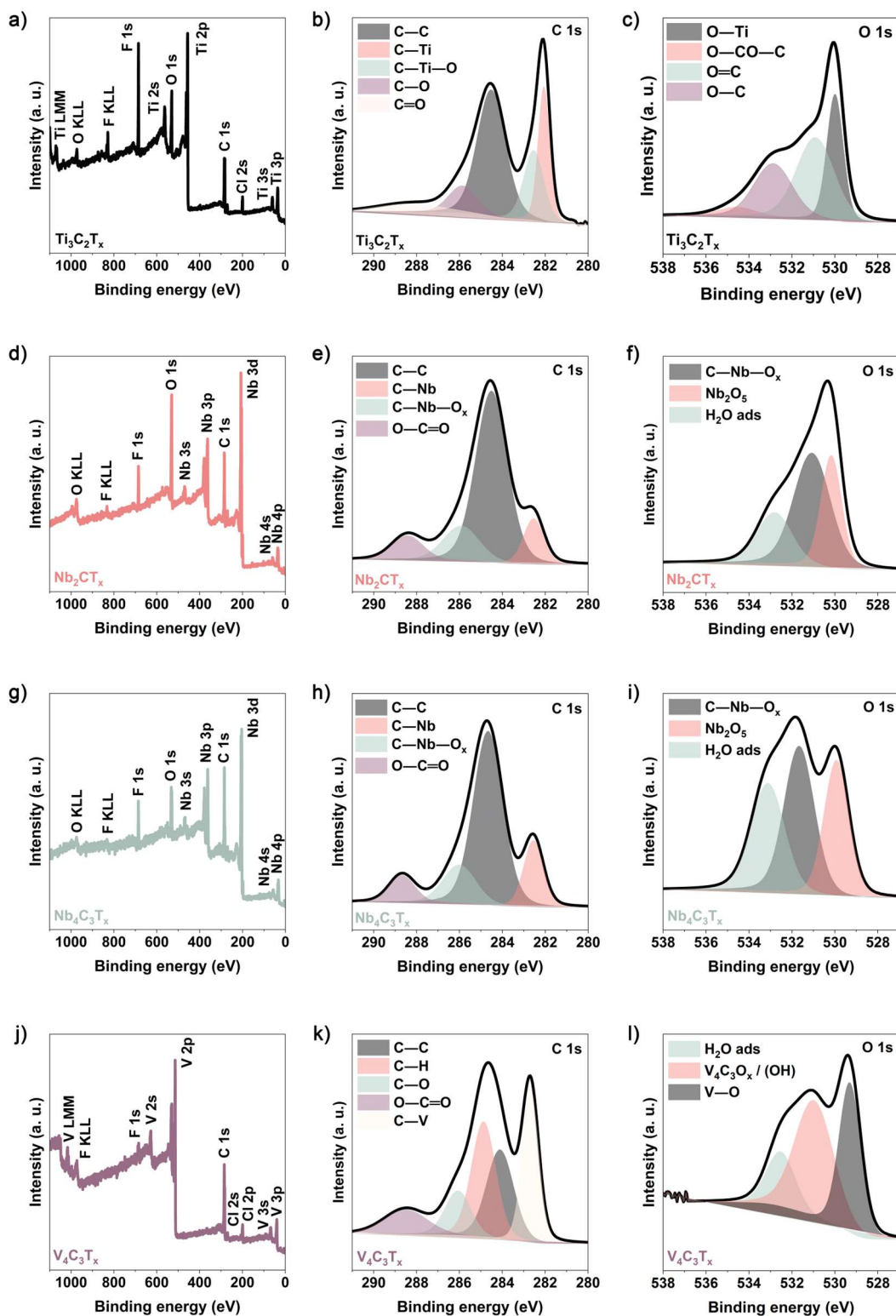


Figura 60. Espectros *survey* e espectros de alta resolução de XPS das regiões C 1s e O 1s para as amostras: (a–c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (d–f) Nb_2CT_x , (g–i) $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e (j–l) $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$.

Tabela 15. Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de MXenes, obtida a partir dos espectros *survey* de XPS.

Sinal	Ti₃C₂T_x (%At.)	Nb₂CT_x (%At.)	Nb₄C₃T_x (%At.)	V₄C₃T_x (%At.)
Ti 2p	52,14	-	-	-
Nb 3d	-	46,65	49,95	-
V 2p	-	-	-	33,93
C 1s	27,91	32,46	38,39	26,35
O 1s	9,66	17,85	9,22	35,90
F 1s	7,49	3,03	2,43	2,18
Cl 2p	2,81	-	-	1,64

Tabela 16. Porcentagem atômica do $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, obtida a partir dos espectros de XPS de alta resolução.

Sinal	Atribuição	Energia de ligação (eV)	%At.
C 1s	C—Ti	282,1	5,62
	C—Ti—O	282,5	4,97
	C—C	284,5	12,65
	C—O	285,9	2,75
	C=O	288,3	1,91
O 1s	O—Ti	530,0	2,69
	O=C	530,9	3,96
	O—C	532,9	2,58
	O—CO—C	534,6	0,43
F 1s	-	685,6	7,49
Cl 2p	-	199,6	2,81
Ti 2p	Ti—C (2p 3/2)	454,8	12,08
	Ti—C (2p 1/2)	460,5	6,03
	Ti—O / Ti^{2+} (2p 3/2)	455,8	14,16
	Ti—O / Ti^{2+} (2p 1/2)	461,4	7,06
	Ti—F / Ti^{3+} (2p 3/2)	457,1	6,89
	Ti—F / Ti^{3+} (2p 1/2)	462,8	3,44
	Ti=O / Ti^{4+} (2p 3/2)	458,5	1,66
	Ti=O / Ti^{4+} (2p 1/2)	464,2	0,83

Tabela 17. Porcentagem atômica do Nb₂CT_x e Nb₄C₃T_x, obtida a partir dos espectros de XPS de alta resolução.

Sinal	Atribuição	Energia de ligação (eV)	Nb ₂ CT _x (%At.)	Nb ₄ C ₃ T _x (% At.)
C 1s	C—Nb	282,5	3,64	5,99
	C—C	284,5	21,06	23,49
	C—Nb—O _x	285,9	4,84	5,73
	O—C=O	288,4	2,91	3,18
O 1s	Nb ₂ O ₅	530,2	5,08	2,75
	C—Nb—O _x	531,1	8,93	3,59
	H ₂ O ads.	532,8	3,85	2,88
F 1s	-	686,0	3,03	2,43
Nb 3d	Nb—C (3d 5/2)	204,2	9,92	10,09
	Nb—C (3d 3/2)	206,9	6,64	6,75
	Nb ²⁺ (3d 5/2)	205,0	7,00	12,61
	Nb ²⁺ (3d 3/2)	207,7	4,68	8,44
	Nb ⁴⁺ (3d 5/2)	207,3	10,70	6,31
	Nb ⁴⁺ (3d 3/2)	210,0	7,16	4,23
	Nb ⁵⁺ (3d 5/2)	208,9	0,34	0,91
	Nb ⁵⁺ (3d 3/2)	211,7	0,22	0,61

Tabela 18. Porcentagem atômica do $V_4C_3T_x$, obtida a partir dos espectros de XPS de alta resolução.

Sinal	Atribuição	Energia de ligação (eV)	%At.
C 1s	C—V	282.7	6.66
	C—C	284.1	6.41
	C—H	284.9	7.45
	C—O	286.1	3.06
	O—C=O	288.5	2.77
O 1s	V—O	529.3	12.50
	$V_4C_3O_x$ / (OH)	531.0	17.35
	H ₂ O ads.	532.5	6.04
F 1s	-	684.6	2.18
Cl 2p	-	199.1	1.64
V 2p	V—C (2p 3/2)	513.6	7.38
	V—C (2p 1/2)	520.9	3.68
	V ³⁺ (2p 3/2)	514.3	6.82
	V ³⁺ (2p 1/2)	521.6	3.40
	V ⁴⁺ (2p 3/2)	515.5	5.10
	V ⁴⁺ (2p 1/2)	522.8	2.54
	V ⁵⁺ (2p 3/2)	516.9	3.34
	V ⁵⁺ (2p 1/2)	524.2	1.67

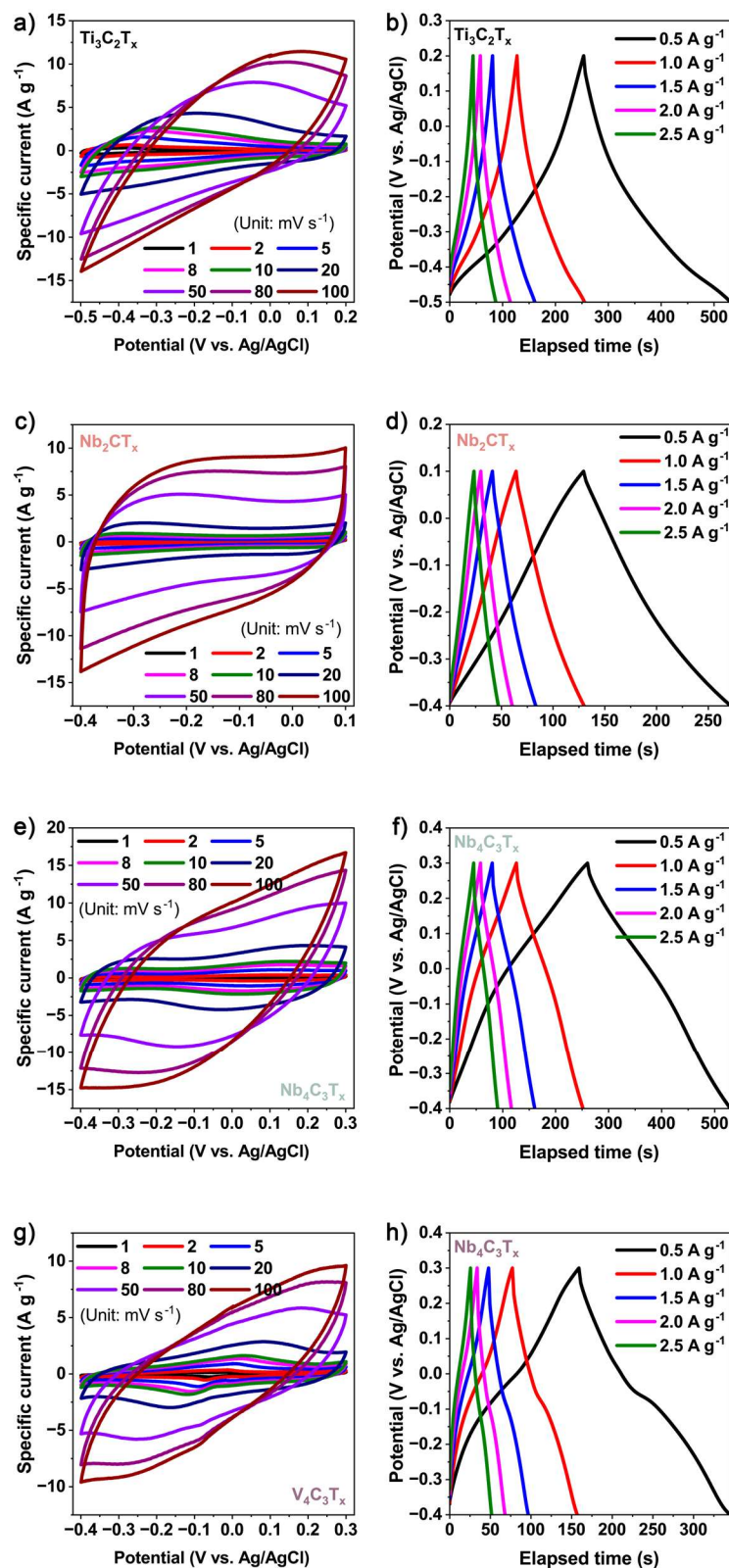


Figura 61. Curvas de voltametria cíclica registradas em velocidades de varredura de 1 a 100 mV s^{-1} e curvas de carga–descarga galvanostática medidas em densidades de corrente de 0,5 a 2,5 A g^{-1} para (a–b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (c–d) Nb_2CT_x , (e–f) $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e (g–h) $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$.

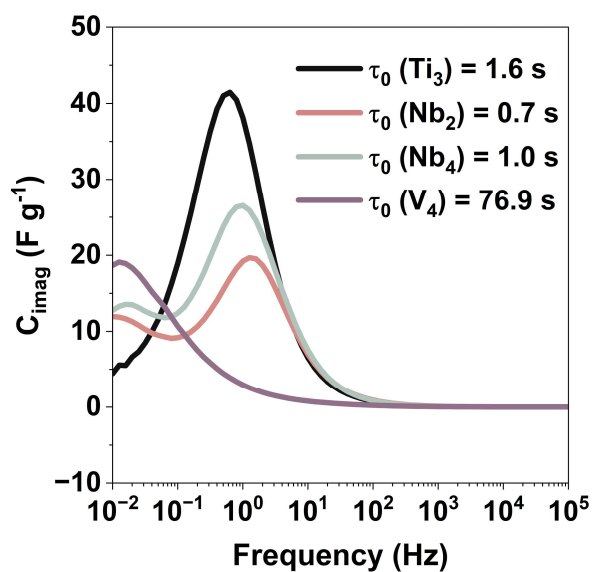


Figura 62. Capacitância imaginária (C_{imag}) em função da frequência para os eletrodos de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Nb_2CT_x , $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ e $\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$. A posição do pico de cada curva está relacionada ao tempo característico de relaxação (τ_0), refletindo a transição entre os comportamentos resistivo e capacitivo.

APÊNDICE B

SUPERCAPACITOR AUTO ANALYSER

APÊNDICE B. SUPERCAPACITOR AUTO ANALYSER

Neste apêndice é feita uma breve apresentação sobre o *software* utilizado para o tratamento de dados das medidas eletroquímicas realizadas neste trabalho: o *Supercapacitor Auto Analyser (SCAA)*. Este *Software* foi desenvolvido em colaboração com o Dr. Miguel Henrique Boratto. Um artigo sobre o desenvolvimento deste *software* foi publicado na *Journal of Energy Storage* (IF = 9,4), no ano de 2023. O *download* do *software* pode ser realizado na página da revista ou através do *web site* <https://www.scaasoftware.com> de forma gratuita.

Devido ao grande aumento no número de pesquisadores focados em armazenadores de energia, especialmente em SCs, bem como criando dispositivos híbridos de armazenamento de energia eletroquímica, diferentes métricas foram publicadas. Isso traz discrepâncias entre os diferentes métodos de teste e torna difícil a comparação entre resultados de diferentes trabalhos. Entre os processos que os pesquisadores empregam para obter *insights* iniciais úteis sobre seus dispositivos são produção de amostras e a caracterização eletroquímica, seguida de análise de dados que pode levar dias, e o processo de repetição durante extenso tratamento e manipulação de dados pode levar a erros humanos. Infelizmente, além da falta de normalização, alguns trabalhos apresentam cálculos com diferentes equações e parâmetros que podem levar a resultados incorretos. Desta forma, o SCAA traz uma abordagem de programação para apoiar a comunidade a estabelecer métricas de desempenho para dispositivos SC, com termos padrão, equações e unidades.

O *software* foi desenvolvido utilizando a linguagem de programação *Python* (versão 3.8.5). Para compreender adequadamente os dados que os pesquisadores detêm é importante usar as equações e gráficos apropriados para caracterização dos SCs. A partir dos dados de CV, os arquivos são separados por diferentes taxas de varredura para as quais as medidas foram realizadas, e cada arquivo apresenta apenas duas colunas: potencial e corrente. A partir daí, o *software* realiza a leitura de todos os arquivos e os coloca juntos em um único arquivo. O mesmo processo ocorre para dados GCD, que inicialmente também apresentam muitos arquivos correspondentes a diferentes correntes específicas para carregar e descarregar o dispositivo. Uma vez concluído este processo de organização inicial, o programa trata os dados para unidades adequadas de normalização (ou seja, F para $F\ g^{-1}$, $F\ cm^{-2}$, e $F\ cm^{-3}$). As saídas do programa SCAA são gráfico de Ragone, gráfico CV (I vs V), capacitância (C), energia (E) e potência (P) vs velocidade de varredura, enquanto as saídas GCD são C , E , P vs corrente

específica, gráfico GCD (V vs t), bem como parâmetros de resistência em série equivalente (ESR) e eficiência coulombiana e de energia e tensão (CE, EE e VE, respectivamente).

A partir de dados de estabilidade de ciclismo obtidos de milhares de ciclos CV ou GCD, as principais saídas são CV (I vs V em n ciclos) ou GCD (V vs t) e a respectiva estabilidade ao longo dos ciclos, caindo de 100% no ciclo número 1 para valores menores após n ciclos.

Os dados do EIS são organizados para a construção dos gráficos principais: gráficos de Bode, Gráficos de Nyquist, capacitância e constante de tempo vs. frequência. Do Gráfico de Nyquist obtém-se a ESR tomando o valor mais baixo do Z' dados (Impedância Real), obtidos nas frequências mais altas.

Todo o processo desde a fabricação da amostra até a análise final dos dados é esquematizado na Figura 63.

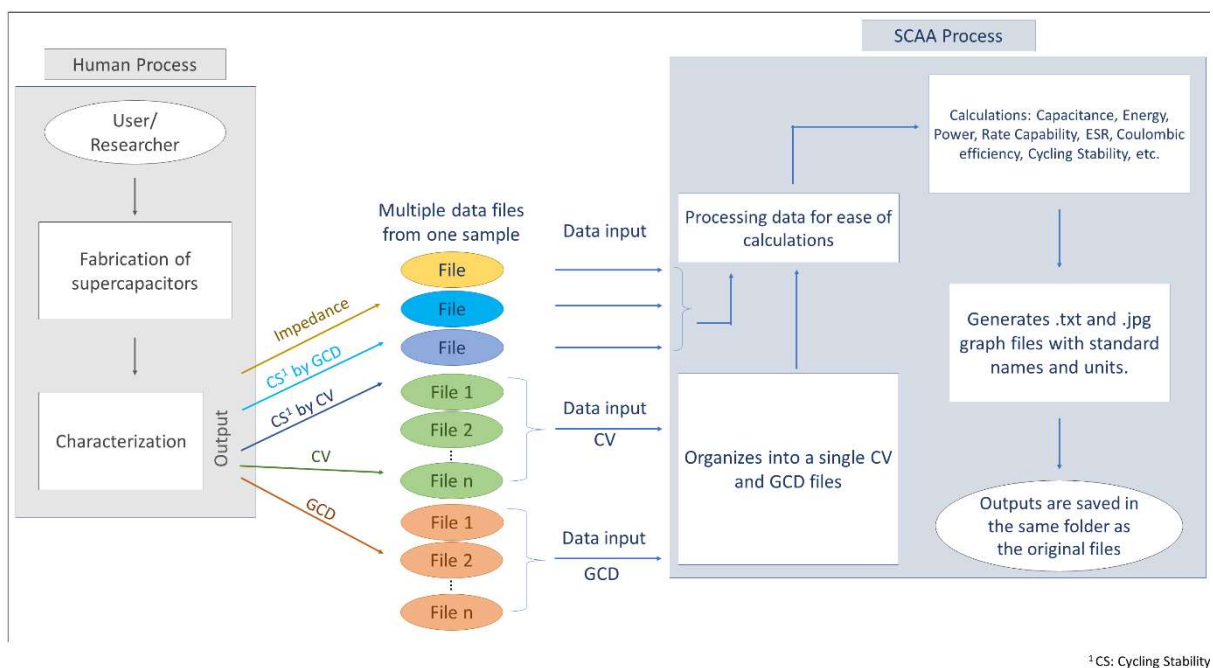


Figura 63. Representação simplificada em fluxograma do processo do SCAA.

A Figura 64 resume os padrões exigidos para os dados de entrada e os parâmetros-chave gerados por cada análise.

Inputs required from each measurement (Columns, values and units)					Output of each analysis (.txt and/or graph)					
CV	GCD	EIS	CS ¹ by CV	CS ¹ by GCD	Output (units)	CV	GCD	EIS	CS ¹ by CV	CS ¹ by GCD
					C (F/g, F/cm ²)*	✓	✓	✓	✓	✓
					E (Wh/kg, Wh/cm ²)*	✓	✓		✓	✓
					P (W/kg, W/cm ²)*	✓	✓		✓	✓
					Ragone Plot	✓	✓			
					ESR (Ω)		✓	✓		✓
					V_{DROP} (V)		✓			✓
					CE (%)		✓			✓
					EF (%)		✓			✓
					VE (%)		✓			
					Cycling Stability				✓	✓

¹ CS: Cycling Stability

² Repeated n cycles

* and volumetric units

Figura 64. Requisito padrão para os dados de entrada e propriedades-chave dos SCs geradas a partir de cada análise pelo programa SCAA.

A Figura 65 apresenta a interface gráfica do usuário (GUI) do SCAA, onde o usuário deve inserir os arquivos de dados e alguns parâmetros comuns, como: a massa, área e volume da amostra, para analisar individualmente na respectiva aba, de acordo com a entrada do arquivo. Esta GUI foi feita usando o Biblioteca PySimpleGUI do Python, e o programa SCAA se transformou em um arquivo executável, para que os usuários não precisem de habilidades de programação ou *Python* para executar a análise.

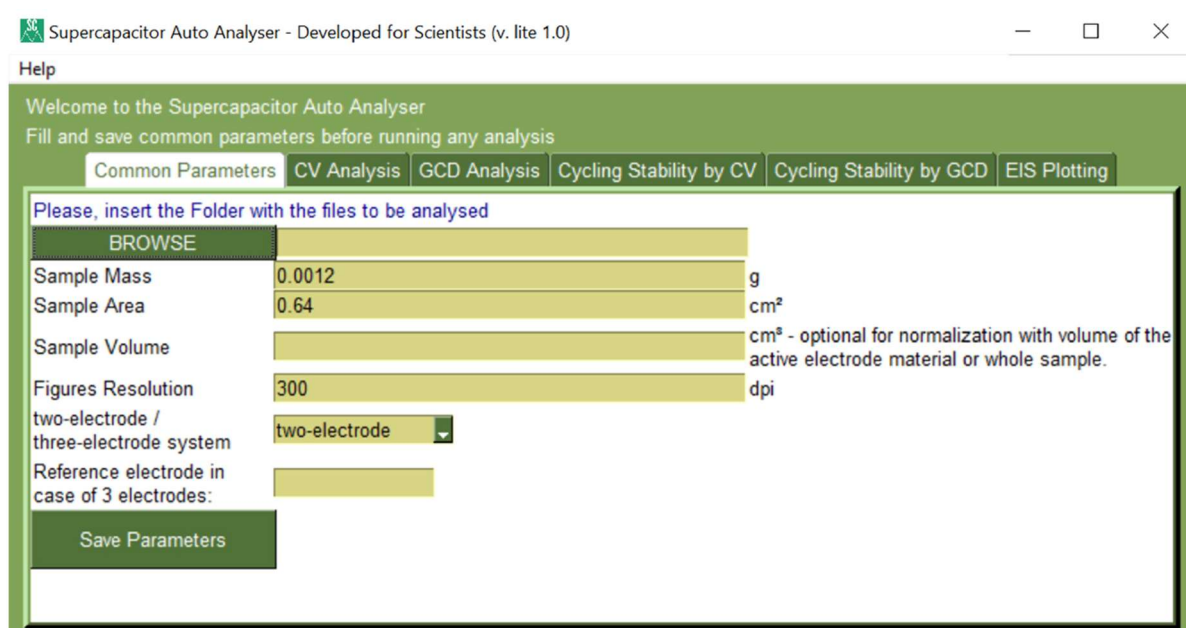


Figura 65. Interface gráfica do usuário do programa SCAA.

O objetivo deste trabalho foi fornecer um programa para facilitar e ajudar a estabelecer métricas de desempenho na análise de SCs. O SCAA realiza contribuição relevante na análise de dados das propriedades dos SCs, mostrando rapidamente os principais parâmetros para ajudar os pesquisadores a não apenas melhorar sua análise inicial, mas também manter unidades padrão, nomenclatura e equações para cálculos. Em poucos minutos aproximadamente 50 gráficos normalizados podem ser gerados de acordo com as entradas fornecidos pelos usuários, exibindo os principais parâmetros necessários e de grande interesse dos dispositivos. Acreditamos que o desenvolvimento deste programa pode acelerar a pesquisa sobre SCs através da automação da análise de dados.

APÊNDICE C
CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTARES:
CAPÍTULO VI

APÊNDICE C. CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES: CAPÍTULO VI

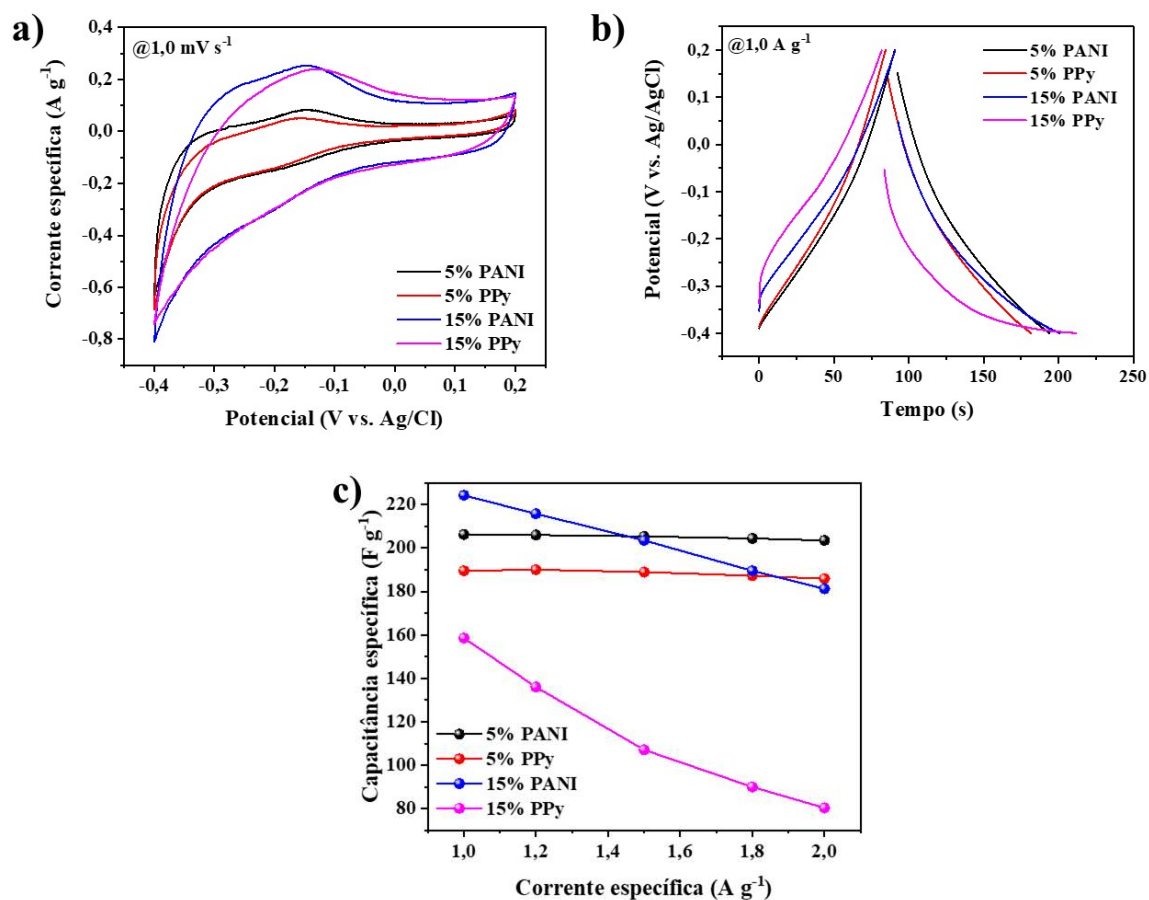


Figura 66. Caracterizações eletroquímicas dos eletrodos 5% PANI, 5% PPy, 15% PANI e 15% PPy em configuração de 3E. (a) CV ($@1 \text{ mV s}^{-1}$), (b) GCD ($@1.0 \text{ A g}^{-1}$) e (c) capacidade de taxa.

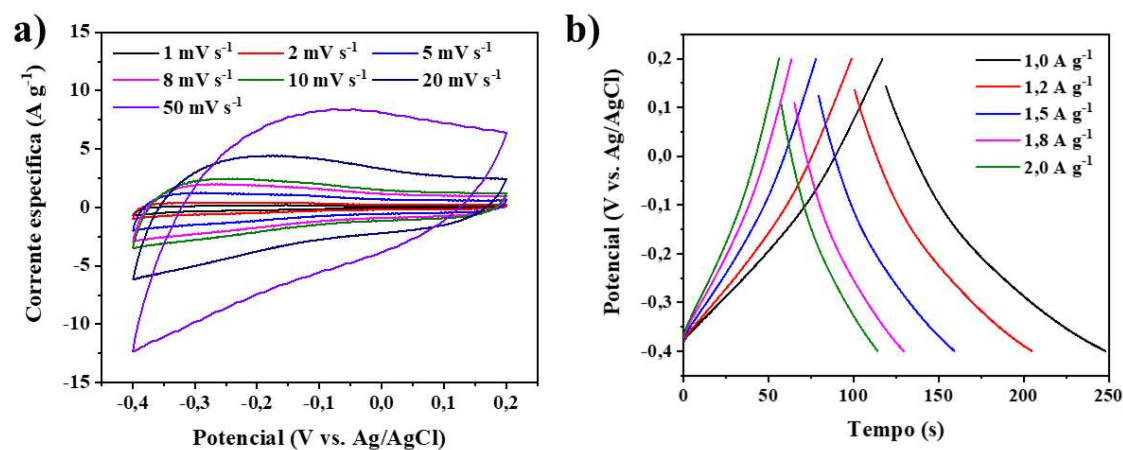


Figura 67. Caracterizações eletroquímicas de 10% PANI em configuração de 3E. (a) curvas CV de 1 a 50 mV s^{-1} e (b) curvas GCD de 1,0 a 2.0 A g^{-1} .

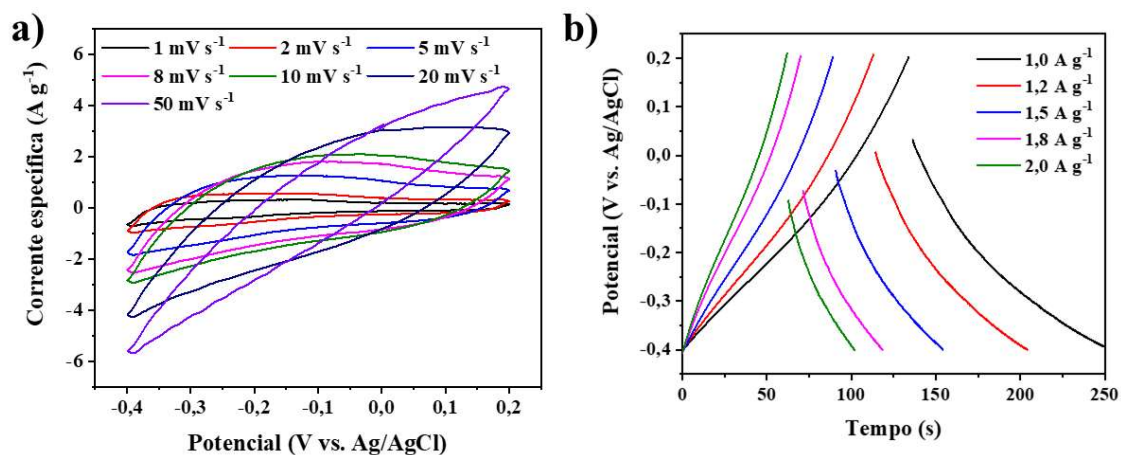


Figura 68. Caracterizações eletroquímicas de 10% PPy em configuração de 3E. (a) curvas CV de 1 a 50 mV s^{-1} e (b) curvas GCD de 1,0 a 2,0 A g^{-1} .

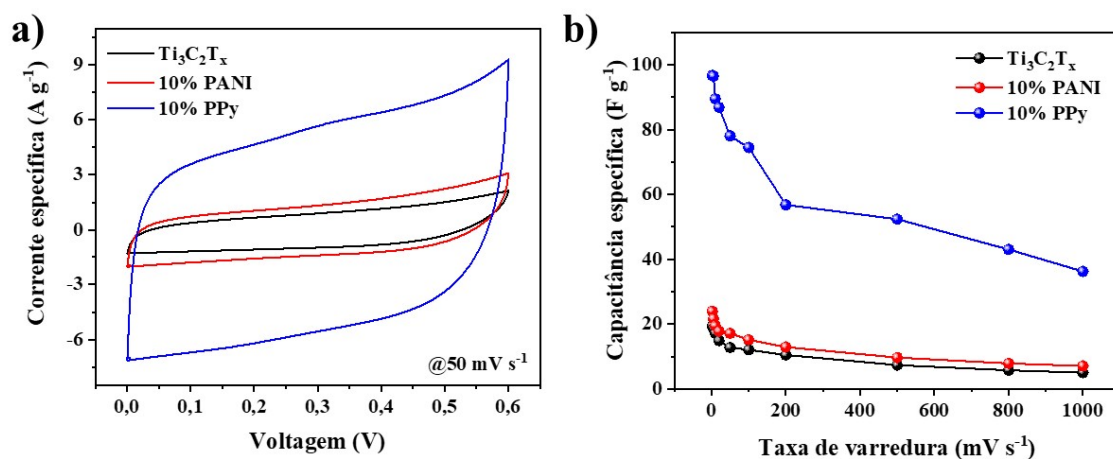


Figura 69. (a) Curvas CV a 50 mV s^{-1} e (b) capacitância específica vs. velocidade de varredura de SCs simétricos de estado sólido baseados em $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 10% PANI e 10% PPy.

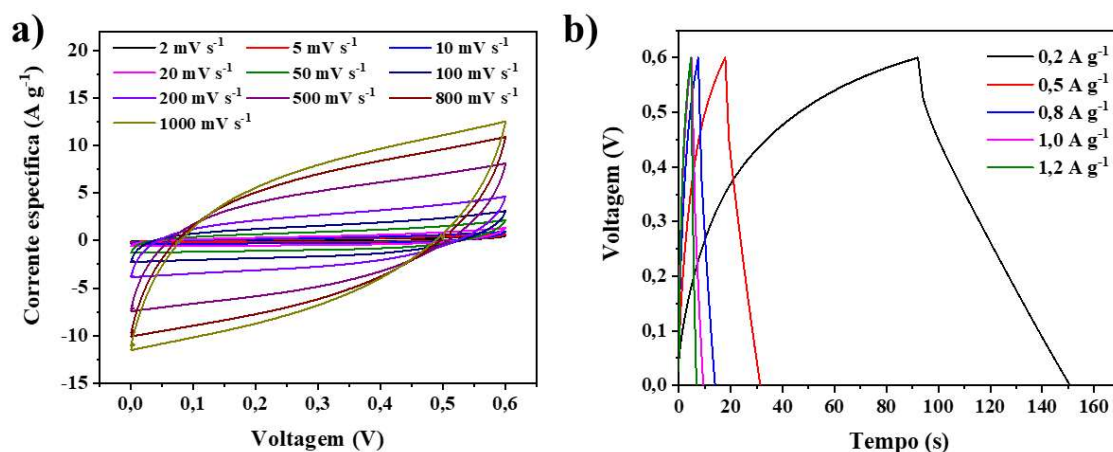


Figura 70. Caracterização eletroquímica de SCs de estado sólido baseados em $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. (a) curvas CV de 2 a 1000 mV s^{-1} e (b) curvas GCD de 0,2 a 1,2 A g^{-1} .

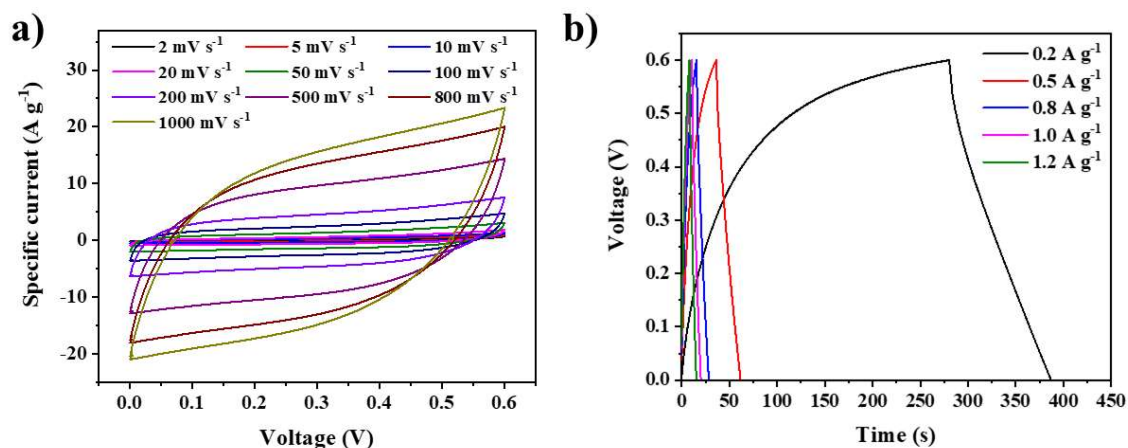


Figura 71. Caracterização eletroquímica de SCs de estado sólido baseados em 10% PANI. **(a)** curvas CV de 2 a 1000 mV s⁻¹ e **(b)** curvas GCD de 0,2 a 1,2 A g⁻¹.

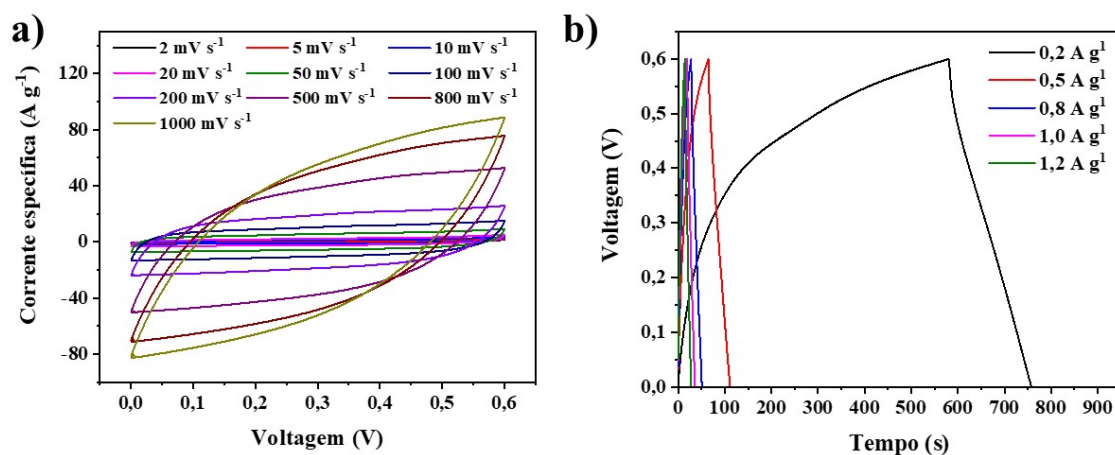


Figura 72. Caracterização eletroquímica de SCs de estado sólido baseados em 10% PPy. **(a)** curvas CV de 2 a 1000 mV s⁻¹ e **(b)** curvas GCD de 0,2 a 1,2 A g⁻¹.

APÊNDICE D
CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTARES:
CAPÍTULO VII

APÊNDICE D. CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES: CAPÍTULO VII

As curvas termogravimétricas (TG) (Figura 73a) da melanina não sulfonada revelam dois principais eventos de perda de massa. O primeiro estágio, que ocorre até o primeiro mínimo da DTG em $\sim 83^\circ\text{C}$ (Figura 73b), é atribuído à liberação de moléculas de água fracamente ligadas e de outras espécies de baixa massa molecular, como amônia [a]. O segundo evento térmico, que se estende de $\sim 83^\circ\text{C}$ até 800°C , está principalmente associado à descarboxilação das unidades de DHICA, evidenciada pelo pico de DTG em $\sim 172^\circ\text{C}$, juntamente com a clivagem de ligações covalentes formadas durante a polimerização da melanina, provavelmente acompanhada pela evolução de CO_2 [a]. Além disso, a degradação de estruturas não ciclizadas também pode contribuir nessa faixa de temperatura, considerando que a decomposição da tirosina tem sido reportada entre 250 e 400°C .

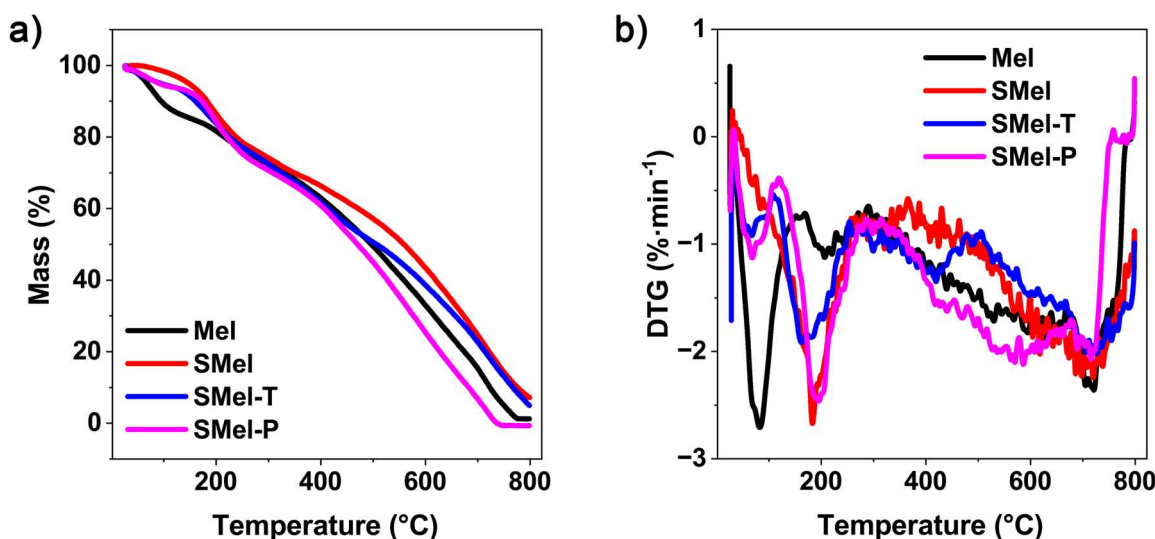


Figura 73. (a) Curvas termogravimétricas (TG) e (b) curvas derivadas termogravimétricas (DTG) para Mel, SMel, SMel-T e SMel-P, destacando as diferenças nos eventos térmicos e nos perfis de decomposição associados às distintas estruturas químicas das melaninas analisadas.

Para as melaninas sulfonadas, o mínimo de DTG associado à perda de água é significativamente menos intenso, indicando um menor teor de água nesses materiais. Adicionalmente, a segunda região de perda de massa também inclui o processo de dessulfonação das melaninas sulfonadas, que ocorre em torno de $\sim 350^\circ\text{C}$ [a].

Considerando a faixa de temperatura de operação de supercapacitores, que pode atingir até $\sim 100^\circ\text{C}$ em aplicações de alta temperatura, as melaninas sulfonadas apresentam maior estabilidade térmica, particularmente devido ao seu menor teor de água.

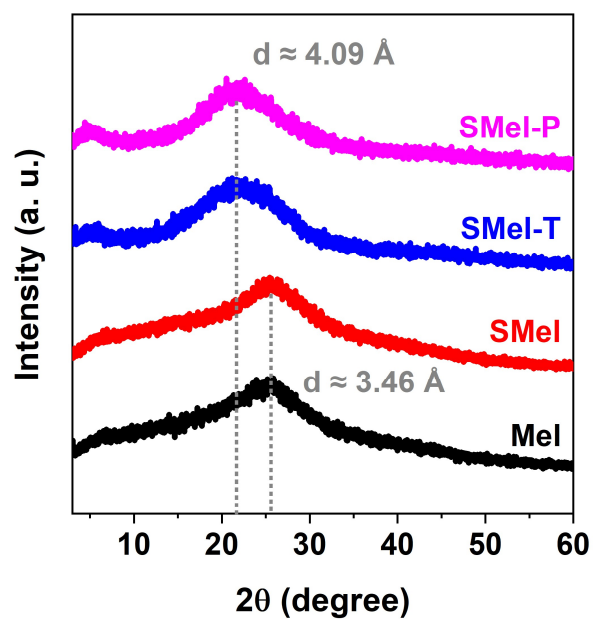


Figura 74. Difratomogramas de difração de raios X (XRD) das amostras de melanina e melaninas sulfonadas.

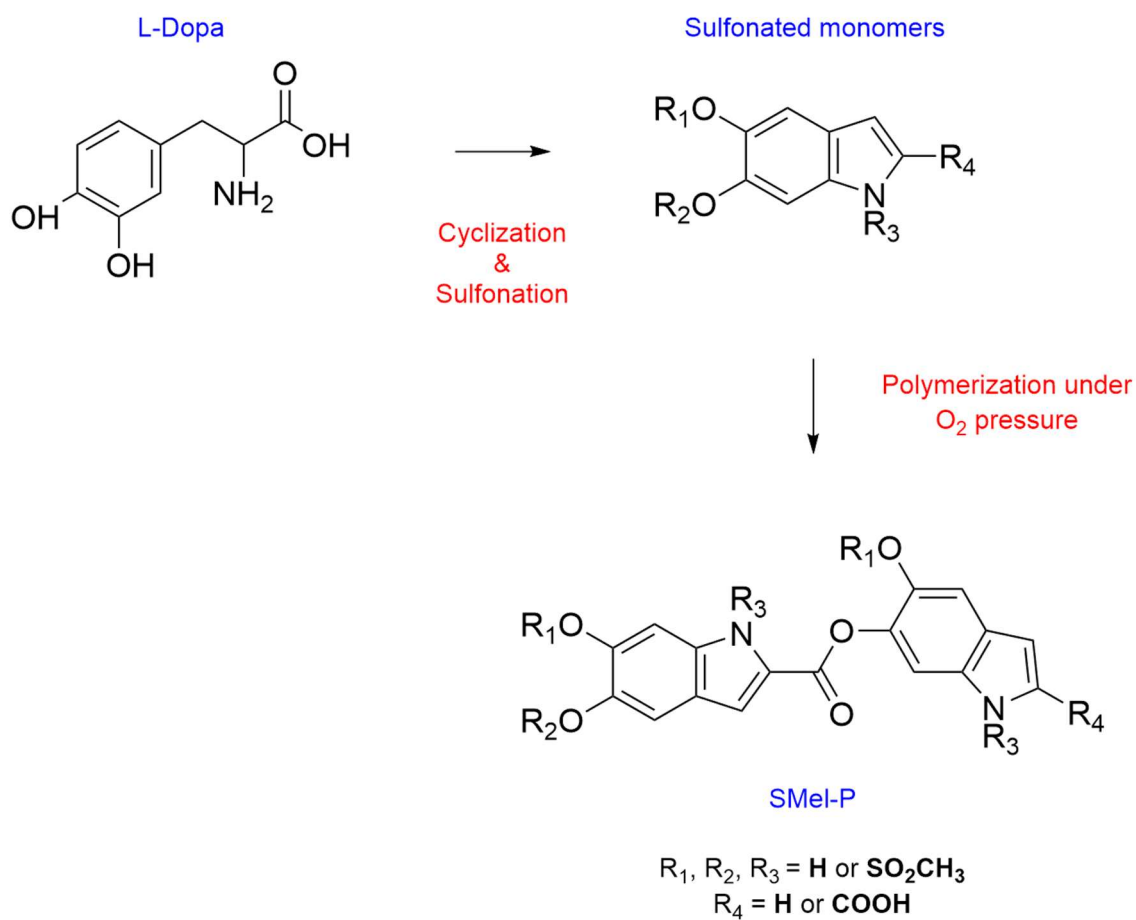


Figura 75. Representação esquemática das etapas-chave propostas para a síntese de melanina sob pressão de O₂ em DMSO, adaptada de Paulin et al. [b].

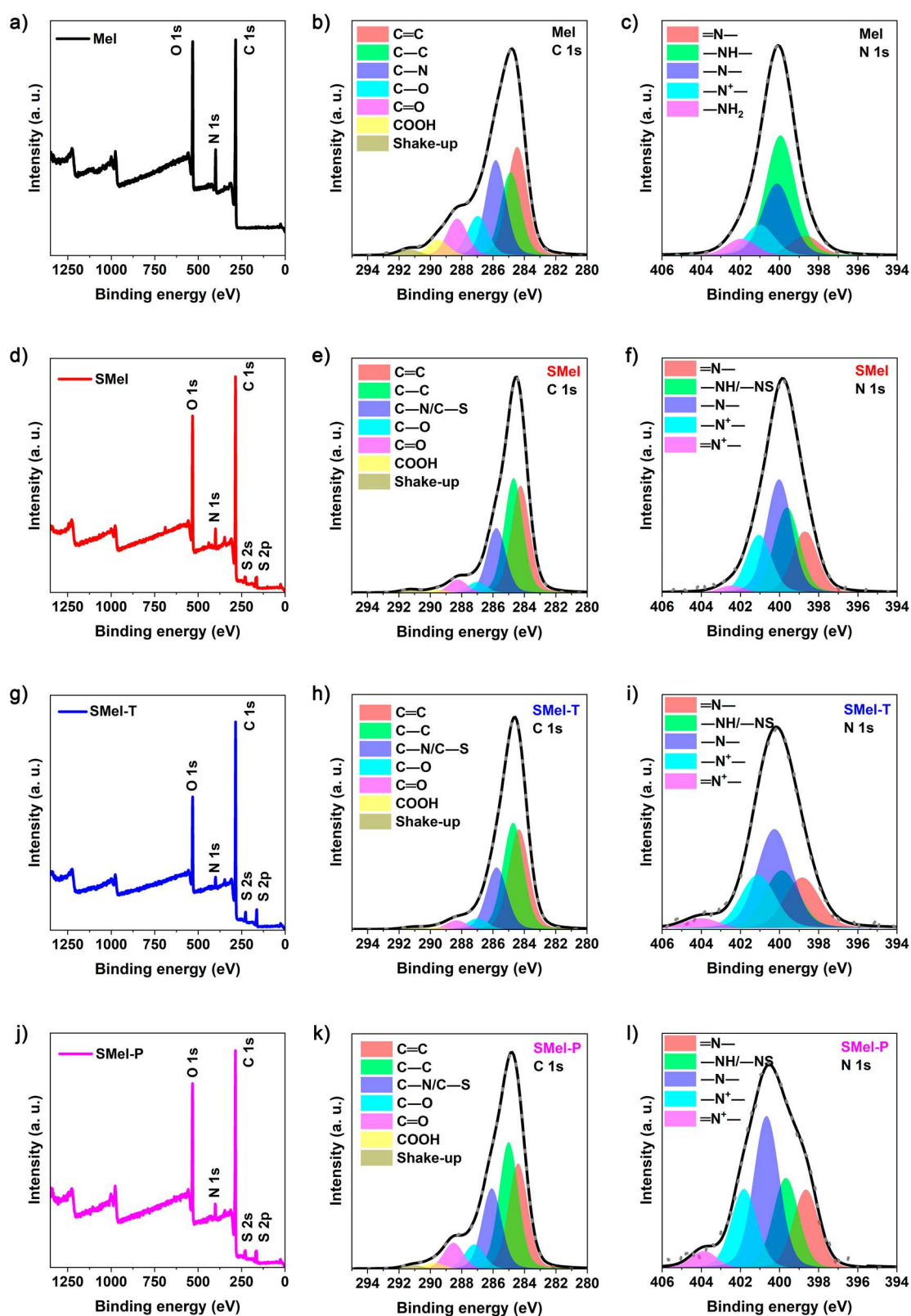


Figura 76. Espectros *survey* e espectros de alta resolução de XPS das regiões C 1s e N 1s para as amostras: (a–c) Mel, (d–f) SMel, (g–i) SMel-T e (j–l) SMel-P.

Tabela 19. Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de melanina e melaninas sulfonadas, obtida a partir dos espectros *survey* de XPS.

Sinal	Mel (%At.)	SMel (%At.)	SMel-T (%At.)	SMel-P (%At.)
C	73,2	74,75	77,99	73,86
O	19,3	17,27	14,62	18,29
N	7,57	3,48	2,39	3,39
S	0,00	4,49	5,00	4,46
C/N	9,67	2,55	0,00	3,79
O/N	21,48	4,96	1,29	4,33
S/N	32,63	6,12	2,09	5,33
C/O	21,79	5,40	1,32	4,04

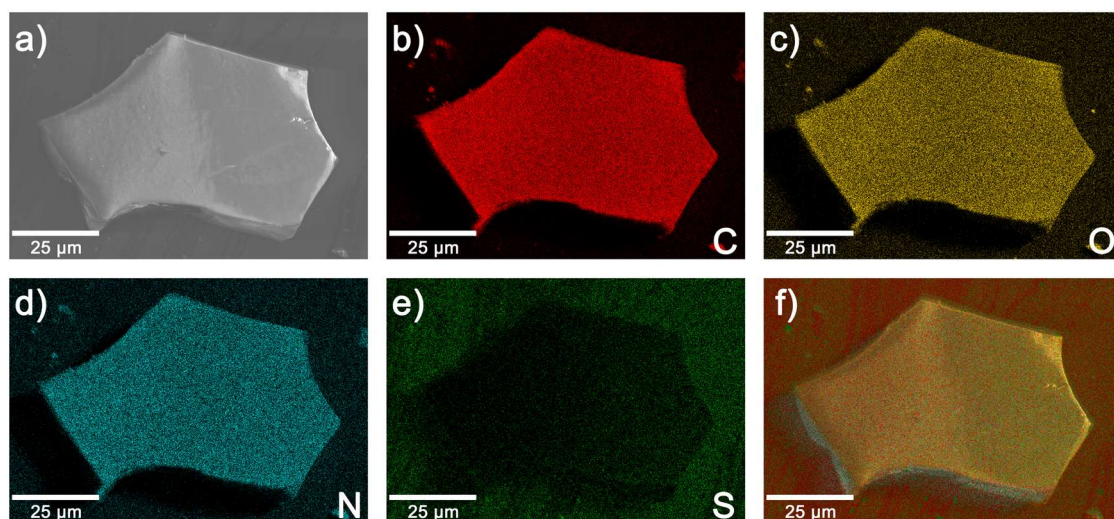


Figura 77. (a) Imagem de MEV do pó de Mel. Mapeamentos químicos obtidos por análise de EDS para os elementos: (b) C, (c) O, (d) N e (e) S. (f) Sobreposição de todos os elementos.

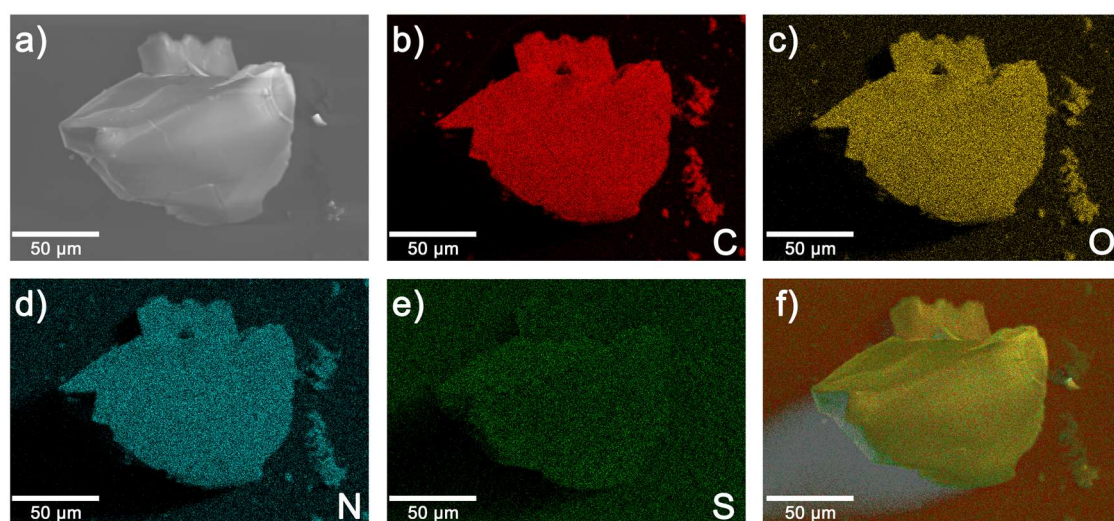


Figura 78. (a) Imagem de MEV do pó de SMel. Mapeamentos químicos obtidos por análise de EDS para os elementos: (b) C, (c) O, (d) N e (e) S. (f) Sobreposição de todos os elementos.

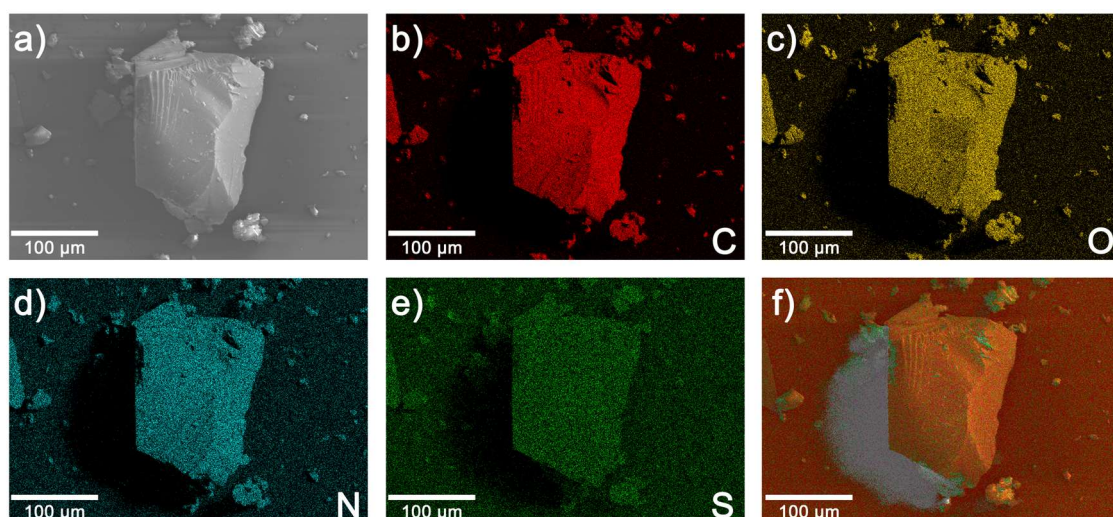


Figura 79. (a) Imagem de MEV do pó de SMel-T. Mapeamentos químicos obtidos por análise de EDS para os elementos: (b) C, (c) O, (d) N e (e) S. (f) Sobreposição de todos os elementos.

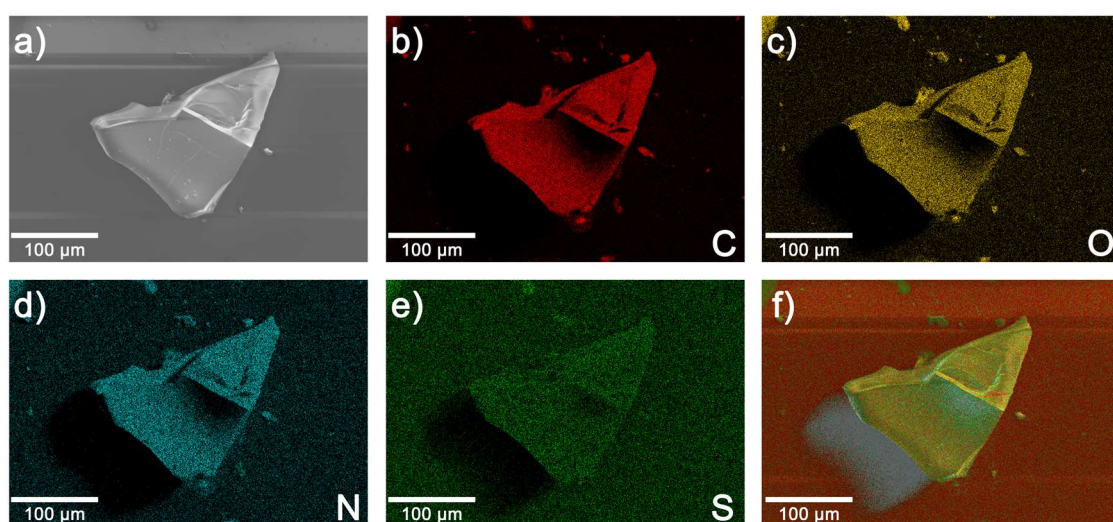


Figura 80. (a) Imagem de MEV do pó de SMel-P. Mapeamentos químicos obtidos por análise de EDS para os elementos: (b) C, (c) O, (d) N e (e) S. (f) Sobreposição de todos os elementos.

Tabela 20. Porcentagem atômica das amostras de melanina e melaninas sulfonadas, obtida a partir dos espectros de alta resolução de XPS.

Sinal	Atribuição	Energia de ligação (eV)	Mel (%At.)	SMel (%At.)	SMel-T (%At.)	SMel-P (%At.)
C 1s	C=C	284,4 ± 0,1	20,60	25,27	26,60	20,86
	C—C	284,8 ± 0,1	15,79	27,04	28,36	25,08
	C—N; C—S	285,8 ± 0,1	18,10	15,34	16,50	15,94
	C—O	287,0 ± 0,1	7,49	2,56	2,97	4,85
	C=O	288,3 ± 0,1	7,00	3,09	2,43	5,18
	COOH	289,6 ± 0,1	3,00	0,75	0,58	1,25
	Shake-up	291,2 ± 0,1	1,19	0,70	0,54	0,71
O 1s	O=C; O=S	531,3 ± 0,2	8,75	6,81	5,03	9,71
	O—C	533,0 ± 0,2	8,81	6,51	9,33	8,58
	Impureza	532,3 ± 0,2	1,74	3,96	0,26	0,00
N 1s	=N—	398,7 ± 0,1	0,59	0,66	0,44	0,64
	—NH; —NS	399,8 ± 0,1	3,50	0,91	0,51	0,74
	—N—	400,2 ± 0,2	2,10	1,21	0,87	1,24
	—N ⁺ —	401,1 ± 0,3	0,90	0,62	0,47	0,64
	=N ⁺ —	403,2 ± 0,2	0,49	0,08	0,09	0,14
S 2p	—S— (2p 3/2)	163,0 ± 0,2	-	1,37	2,39	1,54
	—S— (2p 1/2)	164,2 ± 0,2	-	0,69	1,20	0,77
	—SO— (2p 3/2)	167,9 ± 0,1	-	0,60	0,59	0,33
	—SO— (2p 1/2)	169,0 ± 0,1	-	0,30	0,30	0,16
	—SO ₂ — (2p 3/2)	165,8 ± 0,1	-	1,02	0,35	1,10
	—SO ₂ — (2p 1/2)	167,0 ± 0,1	-	0,51	0,18	0,55

Tabela 21. Valores de resistência série equivalente (ESR) calculados a partir da queda ôhmica (IR drop) das curvas de GCD na configuração de três eletrodos. Os valores correspondem à média do ESR obtido em 6, 9, 12, 15 e 18 A g⁻¹.

Eletrodo	ESR (Ω)
Mel	4,54
SMel	3,03
SMel-T	4,40
SMel-P	3,63

Tabela 22. Desempenho de diferentes eletrodos à base de polímeros: polianilina (PANI), poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e polipirrol (PPy).

Eletrodo	OPW (V)	Capacitância (F g ⁻¹)	Ref.
PANI	-0,1 to 0,8	503	[c]
PANI	0 to 1,0	480	[d]
PANI/CNT	-0,1 to 0,7	440	[e]
PEDOT/rGO	-0,6 to 0,4	108	[f]
PEDOT/GO	0 to 1,0	715	[g]
PEDOT/MnO ₂	-0,6 to 0,6	315	[h]
PPy	-0,4 to 0,6	476,0	[i]
PPy/rGO	-0,1 to 0,7	9300 (mF cm ⁻²)	[j]
PPy/MnO ₂	0 to 0,8	625,0	[k]
SMel-P	-0,1 to 0,6	428,4	Este trabalho

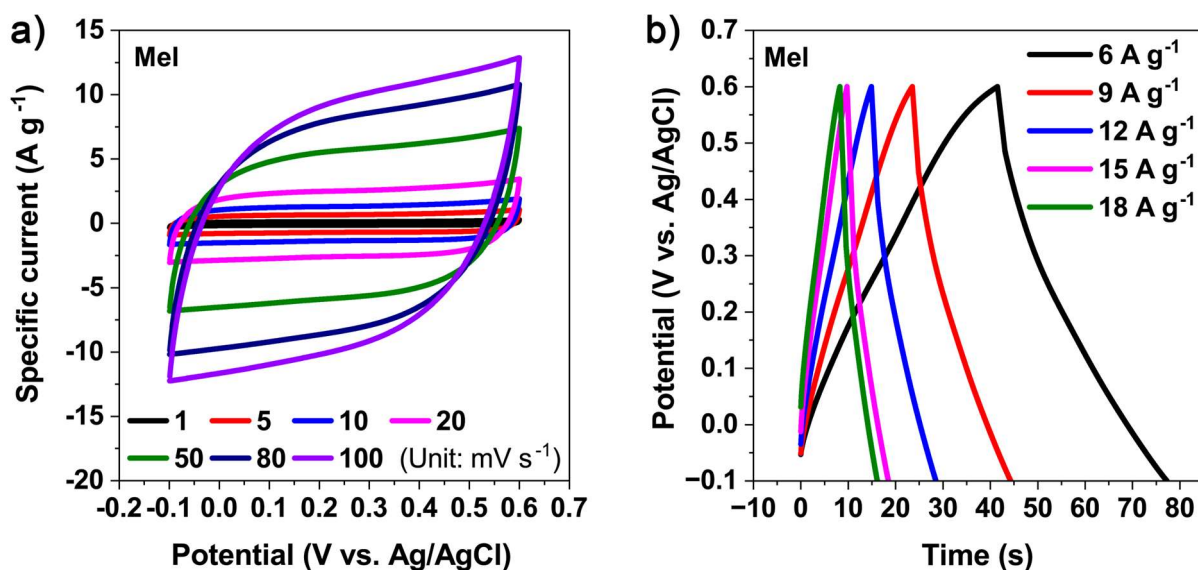


Figura 81. (a) Curvas de voltametria cíclica (CV) registradas em velocidades de varredura de 1 a 100 mV s⁻¹ e (b) curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) em densidades de corrente variando de 6 a 18 A g⁻¹ para o eletrodo de Mel.

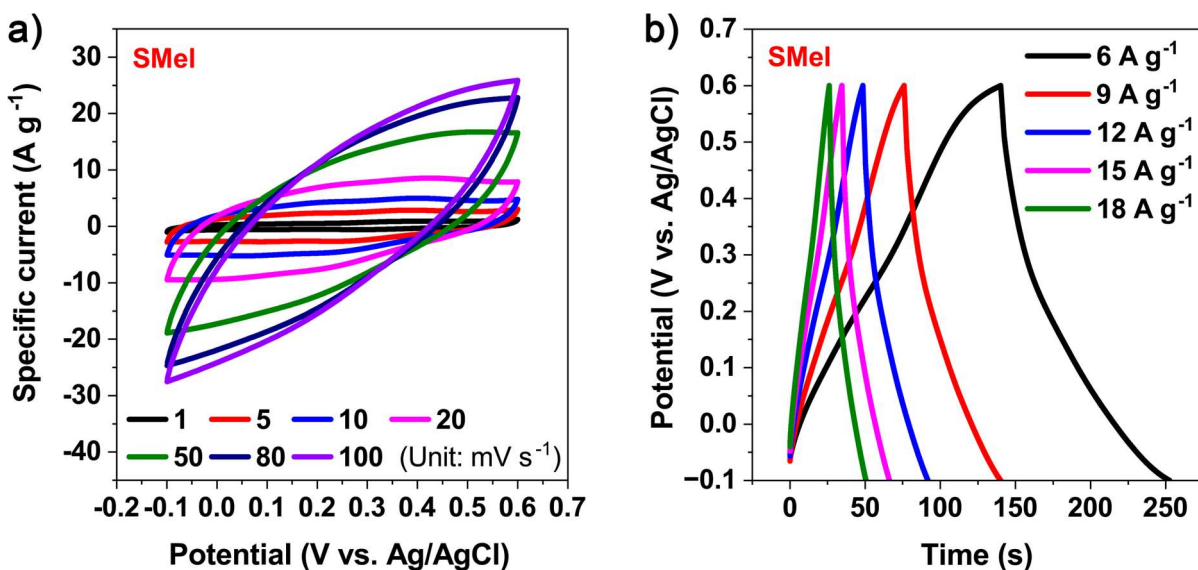


Figura 82. (a) Curvas de voltametria cíclica (CV) registradas em velocidades de varredura de 1 a 100 mV s⁻¹ e (b) curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) em densidades de corrente variando de 6 a 18 A g⁻¹ para o eletrodo de SMel.

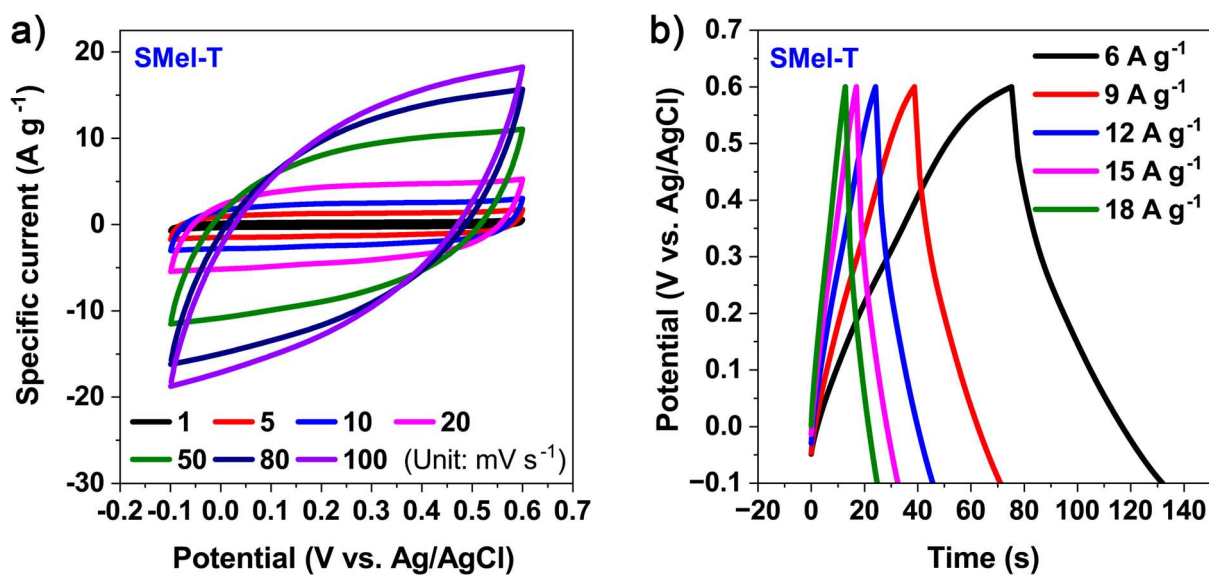


Figura 83. (a) Curvas de voltametria cíclica (CV) registradas em velocidades de varredura de 1 a 100 mV s⁻¹ e (b) curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) em densidades de corrente variando de 6 a 18 A g⁻¹ para o eletrodo de SMel-T.

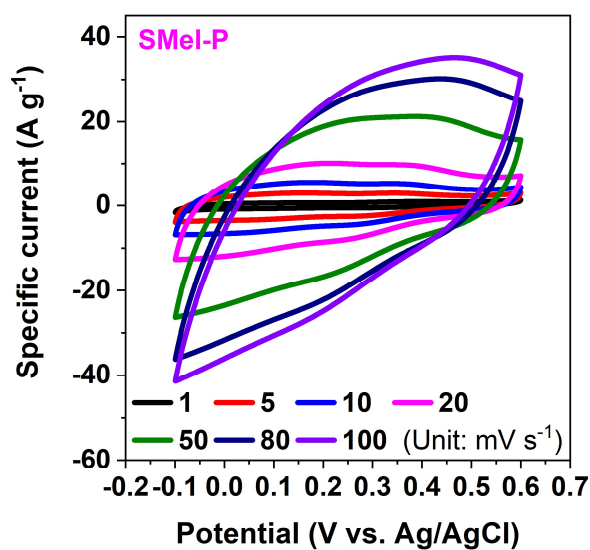


Figura 84. Curvas de voltametria cíclica (CV) registradas em velocidades de varredura de 1 a 100 mV s⁻¹ para o eletrodo de SMel-P.

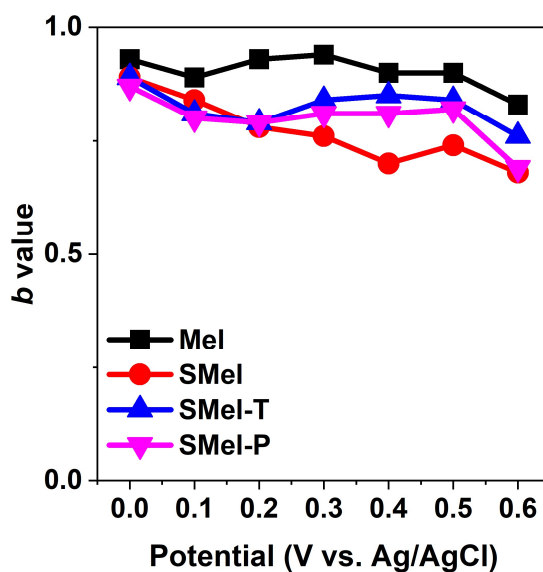


Figura 85. Valores de b determinados em diferentes potenciais para a melanina não funcionalizada e melaninas sulfonadas, fornecendo informações sobre os mecanismos de armazenamento de carga. Valores de $b = 1,0$ indicam um processo capacitivo controlado por superfície, enquanto valores de $b \approx 0,5$ sugerem um processo controlado por difusão. Valores no intervalo $0,5 < b < 1,0$ refletem um comportamento misto, com contribuições capacitivas e difusivas.

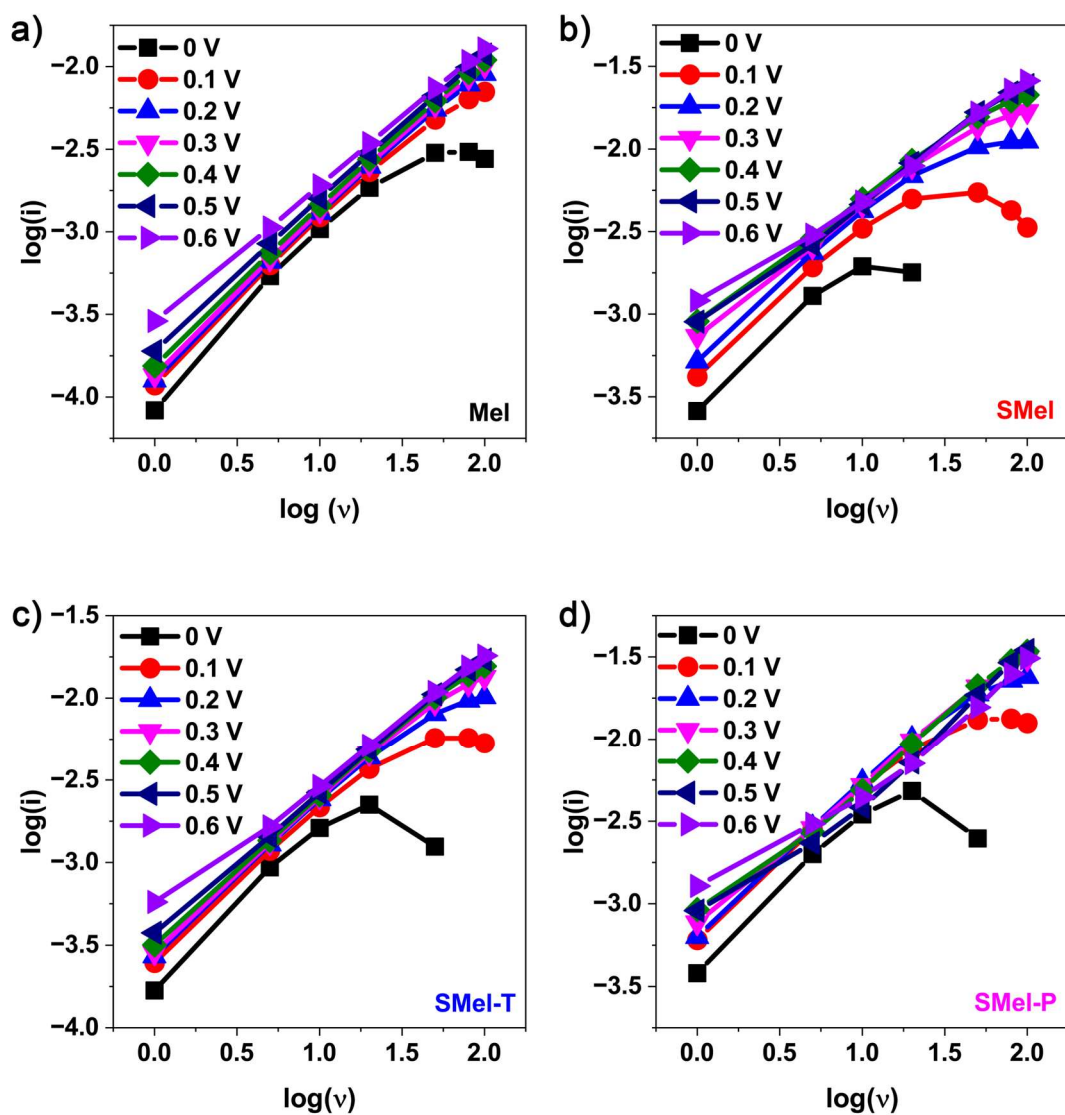


Figura 86. Gráficos de $\log(i)$ em função de $\log(v)$ em potenciais selecionados para (a) Mel, (b) SMel, (c) SMel-T e (d) SMel-P, fornecendo informações sobre os mecanismos predominantes de armazenamento de carga por meio da análise dos valores de b .

Tabela 23. Valores de resistência série equivalente (ESR) calculados a partir da queda ôhmica (IR drop) das curvas de GCD na configuração de dispositivo.

Corrente (A g⁻¹)	ESR (Ω)
1	7.50
2	7.50
3	7.50
4	7.19
5	7.25
Média	7.39

REFERÊNCIAS

- [a] L.G.S. Albano, E. Di Mauro, P. Kumar, F. Cicoira, C.F.O. Graeff, C. Santato, Novel insights on the physicochemical properties of eumelanins and their DMSO derivatives, *Polym Int* 65 (2016) 1315–1322. <https://doi.org/10.1002/pi.5167>.
- [b] J.V. Paulin, A.G. Veiga, Y. Garcia-Basabe, M.L.M. Rocco, C.F.O. Graeff, Structural and optical properties of soluble melanin analogues with enhanced photoluminescence quantum efficiency, *Polym Int* 67 (2018) 550–556. <https://doi.org/10.1002/pi.5543>.
- [c] D.S. Dhawale, A. Vinu, C.D. Lokhande, Stable nanostructured polyaniline electrode for supercapacitor application, *Electrochim Acta* 56 (2011) 9482–9487. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.042>.
- [d] P. Sivaraman, R.K. Kushwaha, K. Shashidhara, V.R. Hande, A.P. Thakur, A.B. Samui, M.M. Khandpekar, All solid supercapacitor based on polyaniline and crosslinked sulfonated poly[ether ether ketone], *Electrochim Acta* 55 (2010) 2451–2456. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.009>.
- [e] G. Otrokhev, D. Pankratov, G. Shumakovich, M. Khlopova, Y. Zeifman, I. Vasil’eva, O. Morozova, A. Yaropolov, Enzymatic synthesis of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite with core shell structure and its electrochemical characterization for supercapacitor application, *Electrochim Acta* 123 (2014) 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.089>.

- [f] J. Zhang, X.S. Zhao, Conducting Polymers Directly Coated on Reduced Graphene Oxide Sheets as High-Performance Supercapacitor Electrodes, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 5420–5426. <https://doi.org/10.1021/jp211474e>.
- [g] F. Jiang, Z. Yao, R. Yue, Y. Du, J. Xu, P. Yang, C. Wang, Electrochemical fabrication of long-term stable Pt-loaded PEDOT/graphene composites for ethanol electrooxidation, *Int J Hydrogen Energy* 37 (2012) 14085–14093. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.084>.
- [h] P. Sen, A. De, A.D. Chowdhury, S.K. Bandyopadhyay, N. Agnihotri, M. Mukherjee, Conducting polymer based manganese dioxide nanocomposite as supercapacitor, *Electrochim Acta* 108 (2013) 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.013>.
- [i] D.P. Dubal, S.V. Patil, W.B. Kim, C.D. Lokhande, Supercapacitors based on electrochemically deposited polypyrrole nanobricks, *Mater Lett* 65 (2011) 2628–2631. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.05.114>.
- [j] S. Xu, H. Hao, Y. Chen, W. Li, W. Shen, P.R. Shearing, D.J.L. Brett, G. He, Flexible all-solid-state supercapacitors based on PPy/rGO nanocomposite on cotton fabric, *Nanotechnology* 32 (2021) 305401. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abf9c4>.
- [k] F. Liang, Z. Liu, Y. Liu, Enhanced electrochemical properties of MnO₂/PPy nanocomposites by miniemulsion polymerization, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 10603–10610. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6835-4>.