

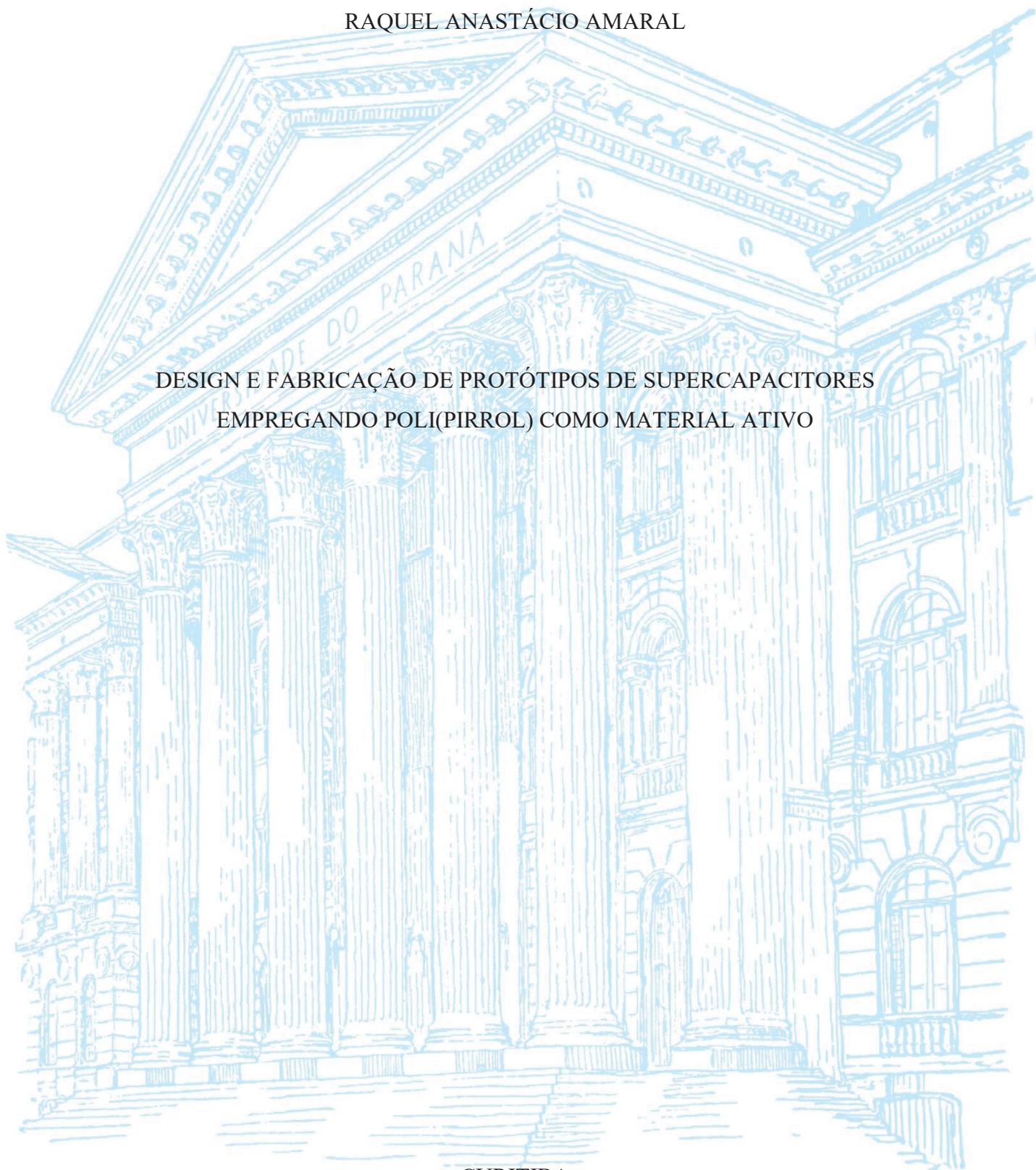
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAQUEL ANASTÁCIO AMARAL

DESIGN E FABRICAÇÃO DE PROTÓTIPOS DE SUPERCAPACITORES  
EMPREGANDO POLI(PIRROL) COMO MATERIAL ATIVO

CURITIBA

2023



RAQUEL ANASTÁCIO AMARAL

DESIGN E FABRICAÇÃO DE PROTÓTIPOS DE SUPERCAPACITORES  
EMPREGANDO POLI(PIRROL) COMO MATERIAL ATIVO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Amaral, Raquel Anastácio

Design e fabricação de protótipos de supercapacitores empregando poli(pirrol) como material ativo / Raquel Anastácio Amaral. – Curitiba, 2023.  
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Marcio Eduardo Vidotti Miyata

1. Polipirrol. 2. Eletroquímica. 3. Impressão tridimensional. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Miyata, Marcio Eduardo Vidotti. IV. Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **RAQUEL ANASTÁCIO AMARAL** intitulada: **Design e fabricação de protótipos de supercapacitores empregando poli(pirrol) como material ativo**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 12 de Dezembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

13/12/2023 16:04:38.0

MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

14/12/2023 15:51:26.0

LUIZ HENRIQUE DALL' ANTONIA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

Assinatura Eletrônica

13/12/2023 17:46:59.0

DIOGO SILVA PELLOSI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

14/12/2023 08:39:40.0

BRUNA MARIA HRYNIEWICZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

---

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3006 - E-mail: cpgquim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 332861

**Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 332861**

*Dedico esse trabalho aos meus pais, que mesmo em meio às dificuldades que enfrentaram durante a minha infância, sempre priorizaram a minha educação acima de suas necessidades, e cultivaram em mim o desejo de trabalhar com ciência.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente aos meus pais, Gilse e Edson, por todos os sacrifícios feitos ao longo da minha criação, e por todos os incentivos diretos e indiretos que fizeram eu me apaixonar por ciência e me proporcionaram uma base sólida para poder me preparar para trabalhar com isso.

Também agradeço imensamente ao meu marido Cyro, que sabe mais sobre a minha capacidade do que eu mesma, e não só me incentivou antes e durante todo o mestrado, como abriu mão de muitas coisas para me acompanhar nesse processo.

Agradeço ao professor Marcio pela paciência, apoio e orientação ao longo do desenvolvimento do trabalho. Também sou grata pelo incentivo e ensinamentos proporcionados pelo professor, que me fizeram evoluir muito nos últimos 2 anos, além de estimular minha autoconfiança.

Agradeço ao restante da minha família, todos os tios, avós, primos, e também aos meus amigos, cujos nomes não caberiam aqui, e os agradecimentos não seriam suficientes para expressar a gratidão por todo o apoio e incentivo prestado. Não menos importante, agradeço ao meu irmão mais novo, Pedro, pelo carinho e admiração, que me incentivam a melhorar cada vez mais.

Aos meus amigos do GPMIn, por todo o acolhimento, pelas conversas e discussões científicas que ajudaram a aprimorar meu trabalho, e pela amizade. Agradeço principalmente ao Andrei pelos conselhos e ajudas na interpretação dos espectros de impedância, e pelas horas gastas na revisão de alguns dos meus trabalhos. No mesmo sentido, agradeço também ao Rafael pelas contribuições realizadas ao longo do meu processo de aprendizado. Também sou grata à Bruna e à Gabriela que mesmo à distância continuaram me ajudando e ensinando ao longo da escrita do trabalho e execução dos experimentos, e que a cada conversa geravam uma contribuição imensa ao meu entendimento e conhecimento. Aos demais membros do grupo, por todos os momentos que colaboraram de forma indireta ou indireta com a minha evolução.

À Universidade Federal do Paraná e aos funcionários de pós-graduação. Ao Centro de Microscopia Eletrônica pelas análises MEV. À CAPES e ao CNPq pela bolsa e equipamentos.

Por fim, sou grata a Deus por todas as pessoas e oportunidades que colocou em meu caminho, e que tornaram esse trabalho possível.

*“Nos campos da observação, o acaso  
favorece apenas as mentes preparadas.”*

*Louis Pasteur*

## RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e a caracterização de protótipos de supercapacitores utilizando polipirrol como material ativo. Os supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia elétrica que se destacam pela alta densidade de potência e longa vida útil. O polipirrol é um polímero condutor que possui propriedades eletroquímicas favoráveis para a formação de pseudocapacitores, que armazenam energia por meio de reações redox reversíveis. O objetivo geral do trabalho foi investigar a fabricação de dispositivos de supercapacitores com foco na otimização da produção de eletrodos e na melhoria do desempenho do dispositivo através de diferentes configurações. A metodologia utilizada envolveu o design e a impressão 3D de um invólucro para a montagem de um supercapacitor multicamada, com múltiplos eletrodos associados em paralelo; a produção de coletores de corrente em aço e a síntese de filmes de polipirrol por eletropolimerização, variando-se diferentes parâmetros; a caracterização eletroquímica dos eletrodos e dos dispositivos montados, empregando-se técnicas como voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e impedância eletroquímica; e a análise da morfologia dos filmes de polipirrol por microscopia eletrônica de varredura. A variação na carga de deposição, o lixamento do substrato e a agitação magnética influenciaram na morfologia e na resposta eletroquímica dos filmes de polipirrol. Foram exploradas as técnicas de caracterização envolvendo 2 eletrodos, bem como discutidas as possíveis interpretações para os resultados obtidos em dispositivos sem a presença de um eletrodo de referência. Os resultados obtidos demonstraram que o invólucro impresso em 3D proporcionou maior versatilidade e redução de custos na fabricação dos supercapacitores; que a utilização de polipirrol contribuiu para a obtenção de um dispositivo de alto desempenho, com capacitâncias totais de dispositivo de até 300 mF. A conclusão do trabalho foi que a utilização de tecnologias avançadas, como a impressão 3D e a eletropolimerização, possibilitou o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia mais eficientes.

Palavras-chave: Supercapacitores. Polipirrol. Eletropolimerização. Impressão 3D. Caracterização eletroquímica.

## ABSTRACT

This work presents the development and characterisation of prototype supercapacitors using polypyrrole as the active material. Supercapacitors are electrical energy storage devices that stand out for their high power density and long service life. Polypyrrole is a conductive polymer with favourable electrochemical properties for the formation of pseudocapacitors, which store energy through reversible redox reactions. The general aim of the work was to investigate the manufacture of supercapacitor devices with a focus on optimising electrode production and improving device performance through different configurations. The methodology used involved the design and 3D printing of a casing for the assembly of a multilayer supercapacitor, with multiple electrodes associated in parallel; the production of steel current collectors and the synthesis of polypyrrole films by electropolymerisation, varying different parameters; electrochemical characterisation of the electrodes and the assembled devices, using techniques such as cyclic voltammetry, galvanostatic charge and discharge and electrochemical impedance; and analysis of the morphology of the polypyrrole films using scanning electron microscopy. Variations in deposition charge, substrate grinding and magnetic stirring influenced the morphology and electrochemical response of the polypyrrole films. Characterisation techniques involving 2 electrodes were explored, as well as discussing possible interpretations for the results obtained in devices without the presence of a reference electrode. The results obtained showed that the 3D printed enclosure provided greater versatility and cost savings in the manufacture of the supercapacitors; that the use of polypyrrole contributed to obtaining a high-performance device, with total device capacitances of up to 300 mF. The conclusion of the work was that the use of advanced technologies, such as 3D printing and electropolymerisation, made it possible to develop more efficient energy storage devices.

Keywords: Supercapacitors. Polypyrrole. Electropolymerization. 3D printing. Electrochemical characterization.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Diagrama de Ragone representando as diferentes classes de dispositivos armazenadores de energia elétrica de acordo com valores médios de densidade de energia e densidade de potência.....	24
FIGURA 2 – Representação esquemática de um EDLC (a) e de um pseudocapacitor (b) .....	27
FIGURA 3 Representação da estrutura de um supercapacitor com design de célula moeda.....	28
FIGURA 4: Representação da montagem de um supercapacitor de célula cilíndrica.....	29
FIGURA 5: Representação esquemática de uma configuração de supercapacitor multicamada.....	30
FIGURA 6: Desenho do eletrodo no software gráfico .....	42
FIGURA 7: a) Modelo 3D elaborado no software Blender contendo dimensões utilizadas; b) Resultado da impressão 3D; c) Dispositivo montado sem tampa contendo os 4 eletrodos ...	42
FIGURA 8: Voltamograma a $10 \text{ mVs}^{-1}$ comparando diferentes cargas de deposição do ppy ...	43
FIGURA 9: Voltamogramas ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) realizados em triplicata sobre os eletrodos com deposição de polipirrol ( $100 \text{ mC cm}^{-1}$ ) previamente lixados .....	46
FIGURA 10: Eletrodos recortados a laser sem pré-tratamento, com lixamento da superfície e com eletrodeposição do polipirrol .....	47
FIGURA 11: Voltamogramas realizados sobre os eletrodos de aço para comparar a influência da deposição do polipirrol ( $200 \text{ mC cm}^{-2}$ a $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) de do prévio lixamento do eletrodo .....	48
FIGURA 12: Curvas de carga e descarga galvanostáticas comparando eletrodo depositado com polipirrol ( $200 \text{ mC cm}^{-2}$ ) sem pré tratamento (liso) e com pré tratamento por lixamento (lixado) .....	50
FIGURA 13: Diagrama de Nyquist apresentando as diferenças entre os resultados de impedância para os eletrodos lisos e lixados para os eletrodos com deposição de 100 e 200 $\text{mC cm}^{-2}$ .....	53
FIGURA 14: Voltamogramas ( $40 \text{ mV s}^{-1}$ ) no centro. Ao redor, espectros de impedância realizados sob potenciais fixos de acordo com a janela de potencial obtida na voltametria.....	55
FIGURA 15: Variação dos elementos $R_{ct}$ , $Q_{dl}$ e $Q_{lf}$ em função da variação do potencial aplicado. Valores obtidos a partir dos ajustes realizados sobre o circuito equivalente .....	57
FIGURA 16: Voltamogramas realizados em diferentes velocidades de varredura variando de $5 \text{ mV s}^{-1}$ a $100 \text{ mV s}^{-1}$ sobre os eletrodos de polipirrol sintetizados com carga de deposição de $100 \text{ mC cm}^{-2}$ sem agitação (em preto), sob agitação magnética (em vermelho)	

e sob agitação no ultrassom de ponta (em azul) .....	61
FIGURA 17: Curvas galvanostaticas de carga e descarga sob corrente de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ dos eletrodos de polipirrol sintetizados com carga de deposição de $100 \text{ mC cm}^{-2}$ sob diferentes condições de síntese.....	62
FIGURA 18: à esquerda, imagens por MEV da superfície do eletrodo sintetizado sem agitação (a) e com agitação (b). À direita, fotografia dos respectivos eletrodos. Ambos os eletrodos foram submetidos à carga de deposição de $100 \text{ mC cm}^{-2}$ .....	63
FIGURA 19: Voltamogramas feitos a $40 \text{ mV/s}$ comparando diferentes cargas de deposição ( $\text{mC cm}^{-2}$ ), à esquerda representando os eletrodos sintetizados sem agitação e à direita com agitação. Na legenda, os números representam a carga de deposição utilizada nas sínteses .....	64
FIGURA 20: À esquerda, curvas GCD, com aplicação de corrente de $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , dos eletrodos sintetizados por difusão (dif) e convecção (conv) em diferentes cargas de deposição. À direita, demonstração da tendência de aumento da capacitância em função do aumento da carga de deposição .....	65
FIGURA 21: à esquerda, imagens por MEV da superfície do eletrodo sintetizado com carga de $1000 \text{ mC cm}^{-2}$ sem agitação (a) e com agitação (b). As micrografias têm ampliação de 3 kx nas imagens da extremidade esquerda e ampliação de 25 kx nas imagens do centro. À direita, fotografia dos respectivos eletrodos .....	66
FIGURA 22: Representação esquemática de uma célula de 2 eletrodos (à esquerda) e 3 eletrodos (a direita).....	70
FIGURA 23: Voltamogramas ( $40 \text{ mV s}$ ) das varreduras sobre os supercapacitores assimétricos com 1 eletrodo de aço e 1 de polipirrol. O voltamograma em preto representa uma configuração em que o polipirrol é conectado ao CE/RE (-) e o aço é conectado ao WE (+). Em vermelho, o polipirrol é conectado ao WE (+) e o aço é conectado ao CE/RE.....	71
FIGURA 24: Voltamograma ( $40 \text{ mV s}^{-1}$ ) realizado na célula de 2 eletrodos simétrica a $40 \text{ mV s}^{-1}$ em diferentes janelas de potencial. Fonte: A Autora (2023). .....	73
FIGURA 25:Diferentes ciclos da VC ( $40 \text{ mV s}^{-1}$ ) demonstrando a diferença em cada um dos perfis ao longo das varreduras realizadas. Fonte: A Autora (2023).....	74
FIGURA 26: Esquematização da associação em paralelo de 4 eletrodos, no qual os dois eletrodos centrais possuem deposição de material eletroativo em ambos os lados.....	77
FIGURA 27: Fotografia do invólucro impresso em 3D contendo os eletrodos de aço realizando contato elétrico em paralelo com os terminais do potenciostato .....	78
FIGURA 28: Voltamogramas realizados a $40 \text{ mV s}^{-1}$ para as associações de 2/4/6 eletrodos em paralelo.....	79

FIGURA 29: Curvas de carga e descarga com corrente de 2,31 mA realizada sobre os dispositivos da associação em paralelo de 2/4/6 eletrodos.....	80
FIGURA 30: À esquerda, TABELA identificando os resultados obtidos para densidade de potência e energia para cada célula, com 2/4/6 eletrodos conectados em paralelo para dois diferentes valores de corrente aplicados na GCD. À direita, comparação dos resultados obtidos nesse trabalho com o Diagrama de Ragone. ....	84
FIGURA 31: Varredura de potencial para o dispositivo assimétrico em janelas totais (-1,7 V a +1,7 V) e parciais (-1,7 V a 0 e 0 a + 1,7 V). Varredura realizada a 40 Mv s <sup>-1</sup> .....	97
FIGURA 32: Voltametria no SC simétrico (PPy) 60 mV s <sup>-1</sup> ao longo dos ciclos de VC. ....	97
FIGURA 33: Diagrama representativa para a interpretação a voltametria realizada no dispositivo simétrico de 2 eletrodos .....	98
FIGURA 34: À esquerda, VC realizada sobre os dispositivos com células em paralelo (preto, azul e vermelho), comparado com duas células em série (4 elet série, em rosa).....	98

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Parâmetros obtidos através das medidas de EIS para alguns dos eletrodos. ....	53
TABELA 2: Resultados de capacitância para um capacitor ideal.....	81
TABELA 3: Resultados dos calculos para densidade de energia e potência para um SC não linear utilizando a integração da curva de descarga. ....	83
TABELA 4: Resultados dos ajustes de cada um dos elementos para o circuito equivalente de utilizando os espectros de impedancia eletroquímica realizados em diferentes potenais para o eletrodo $500 \text{ mC cm}^{-2}$ liso (sem lixamento) .....	96
TABELA 5: Resultados dos ajustes de cada um dos elementos para o circuito equivalente utilizando os espectros de impedancia eletroquímica realizados em diferentes potenais para o eletrodo $500 \text{ mC cm}^{-2}$ lixado .....	96

## Lista de abreviaturas OU siglas

AM	- Agitação Magnética
CE	- Contra Eletrodo
conv	- Transporte de Massa por Convecção
CPE	- Elemento de Fase Constante
Cs	- Capacitância Específica
DE	- Densidade de Energia
dif	- Transporte de Massa por Difusão
DP	- Densidade de Potência
EDL	- Dupla Camada Elétrica
EDLC	- Capacitor de Dupla Camada Elétrica
EIS	- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ESR	- Resistência Série Equivalente
GCD	- Curvas Galvanostáticas de Carga e Descarga
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
OCP	- Potencial de Circuito Aberto
PANI	- Polianilina
PPy	- Polipirrol
Qdl	- Capacitância da Dupla Camada Elétrica
Qlf	- Capacitância de Baixa Frequência
R	- Referência
RE	- Eletrodo de Referência
Rct	- Resistência de Transferência de Carga
Rs	- Resistência em Série
SDBS	- Dodecilbenzenosulfonato de Sódio
SA	- Sem Agitação
SC	- Supercapacitor
US	- Ultrassom de Ponta
VC	- Voltametria Cíclica
WE	- Eletrodo de Trabalho
WS	- Sensor do Trabalho

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.1	POLÍMEROS CONDUTORES.....	20
1.1.1	Polipirrol.....	22
1.2	SUPERCAPACITORES .....	23
1.2.1	Pseudocapacitores.....	25
1.3	DESIGN E FABRICAÇÃO .....	27
1.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	32
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	35
2.1	OBJETIVO GERAL.....	35
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	35
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
3.1	REAGENTES.....	36
3.2	INSTRUMENTAÇÃO .....	36
3.3	DESIGN E IMPRESSÃO 3D DO INVÓLUCRO PARA SUPERCAPACITOR MULTICELULA.....	36
3.4	PRODUÇÃO DE COLETORES DE CORRENTE EM AÇO.....	36
3.5	SÍNTESE DE FILME DE POLIPIRROL .....	37
3.5.1	Síntese de filme de polipirrol em agitação .....	38
3.6	MONTAGEM DE DISPOSITIVOS .....	38
3.7	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	38
3.7.1	Estudo de carga de deposição.....	39
3.7.2	Estudo da influência do lixamento do eletrodo .....	39
3.7.3	Investigação do efeito da agitação magnética sobre a carga de deposição .....	39
3.7.4	Caracterizações em célula de 2 eletrodos .....	40
3.7.5	Comparação entre dispositivo com 2, 4 e 6 eletrodos .....	40
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	41
4.1	DESIGN E IMPRESSÃO 3D do INVÓLUCRO PARA MONTAGEM DO DISPOSITIVO COM RECORTE DOS ELETRODOS DE AÇO.....	41
4.2	ESTUDO DE CARGA DE DEPOSIÇÃO .....	42
4.3	VIABILIDADE DO LIXAMENTO DOS COLETORES DE CORRENTE EM AÇO.....	45
4.4	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO LIXAMENTO DO ELETRODO .....	47
4.4.1	Análise do Efeitos do Lixamento do Substrato por EIS.....	52

4.4.2	Estudo de impedância eletroquímica em diferentes potenciais.....	55
4.5	<b>SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE POLIPIRROL SOB AGITAÇÃO MAGNÉTICA .....</b>	<b>60</b>
4.5.1	Estudo da Carga de Deposição Associada à Agitação Magnética.....	64
4.6	<b>CARACTERIZAÇÃO EM CÉLULA DE DOIS ELETRODOS .....</b>	<b>68</b>
4.6.1	Célula Assimétrica de 2 Eletrodos.....	70
4.6.2	Célula Simétrica de 2 Eletrodos .....	72
4.7	<b>COMPARAÇÃO ENTRE DISPOSITIVO COM 2/4/6 ELETRODOS EM PARALELO .....</b>	<b>77</b>
4.7.1	Voltametria Cíclica para 2/4/6 Eletrodos em Paralelo .....	78
4.7.2	Curvas Galvanostáticas de Carga e Descarga para 2/4/6 Eletrodos em Paralelo .....	79
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS ....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>
	<b>ANEXO 1 – MATERIAL SUPLEMENTAR .....</b>	<b>96</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a pesquisa em eletroquímica tem sido impulsionada pelo aumento da demanda por dispositivos eletrônicos que são mais eficientes e sustentáveis em termos energéticos (OYEDOTUN et al., 2022; WINKLESS, 2014). Entre esses dispositivos, os supercapacitores têm recebido atenção especial por sua capacidade de armazenar grandes quantidades de energia e por sua rápida resposta em relação a outros dispositivos de armazenamento de energia, como baterias (ŞAHIN; BLAABJERG; SANGWONGWANICH, 2022).

A utilização de supercapacitores tem sido cada vez mais valorizada em diferentes aplicações, especialmente naquelas que requerem alta densidade de energia e ciclos de vida longos. Devido à crescente demanda por dispositivos portáteis e pela necessidade de sistemas de armazenamento de energia eficientes, a pesquisa e desenvolvimento de supercapacitores tem sido intensificada nos últimos anos (MUZAFFAR et al., 2019).

Apesar da importância dos supercapacitores, a literatura ainda carece de trabalhos que investiguem de forma abrangente a fabricação desses dispositivos visando uma aplicabilidade potencialmente comercial. A maioria dos trabalhos e livros publicados aborda essa questão a partir de supercapacitores bem estabelecidos no mercado (AZAÏS, 2013; OYEDOTUN et al., 2022). Assim, este estudo tem como objetivo investigar essa questão, desenvolvendo um dispositivo que possa ser usado para fornecer energia para outros dispositivos.

O desenvolvimento de supercapacitores é crucial para atender às crescentes necessidades do mercado de dispositivos e sistemas eletrônicos. Os supercapacitores oferecem uma alternativa promissora às baterias tradicionais, pois apresentam um bom balanceamento entre densidade de energia e baixo tempo de carregamento (CHATTERJEE; NANDI, 2021; CHEN; PAUL; DAI, 2017).

No entanto, os supercapacitores ainda enfrentam alguns desafios, como a baixa densidade de energia, o alto custo, o peso e o volume dos dispositivos, que limitam o seu desempenho e a sua eficiência. Nesse sentido, a pesquisa em eletroquímica tem buscado desenvolver novos materiais, processos e designs para a fabricação de supercapacitores mais avançados e competitivos.

Um dos materiais mais utilizados na fabricação de supercapacitores são os polímeros condutores, que são macromoléculas orgânicas que apresentam alta condutividade elétrica devido à deslocalização de elétrons nas ligações  $\pi$  conjugadas. Entre

os polímeros condutores, o polipirrol se destaca por sua simplicidade de síntese, baixo custo, boa estabilidade e capacidade de dopagem, que consiste na inserção ou remoção de elétrons e contraíons na cadeia polimérica, alterando as suas propriedades elétricas e eletroquímicas (SHIMOGA et al., 2021).

Para a produção e caracterização de materiais para eletrodos é utilizada a célula eletroquímica de três eletrodos, que é um dispositivo que permite a conversão de energia química em energia elétrica, ou vice-versa, por meio de reações de oxidação-redução que ocorrem nos eletrodos.

As características eletroquímicas lidas ou aplicadas em uma célula eletroquímica são controladas por um potenciostato, que consiste no equipamento usado para realizar técnicas eletroquímicas como voltametria e amperometria, entre outras, nas quais se varia o potencial aplicado e se mede a corrente resultante, ou vice-versa. Essa combinação de equipamentos e dispositivos permite a realização de diversas técnicas eletroquímicas, como as que foram desenvolvidas ao longo desse trabalho.

Uma das técnicas eletroquímicas mais utilizadas é também a principal via de produção de eletrodos de polímeros condutores, que consiste na polimerização eletroquímica, e que nesses casos também pode ser considerada como uma eletrodeposição. A polimerização eletroquímica é uma técnica que consiste na formação de filmes de polímeros condutores sobre a superfície de um eletrodo, a partir da oxidação de um monômero em uma célula eletroquímica (FOMO et al., 2019; ZHAO et al., 2020b).

Essa polimerização pode ser ativada por outros agentes químicos, luz ultravioleta ou potencial aplicado, dependendo do monômero inicial. Os filmes de polímeros eletropolimerizados possuem propriedades morfológicas, físicas, eletrônicas e eletroquímicas únicas, que os tornam adequados para diversas aplicações, como dispositivos eletrônicos, sensores, células solares orgânicas e diodos emissores de luz orgânicos (ZHAO et al., 2020b).

Esse processo envolve a transferência de elétrons entre um monômero e um eletrodo, resultando na formação de uma cadeia polimérica sobre a superfície do eletrodo. Esse processo pode ser controlado por diferentes parâmetros, como o potencial aplicado, a concentração do monômero, o tipo de solvente e o eletrólito suporte. A polimerização eletroquímica pode ser dividida em dois tipos principais: eletropolimerização direta e indireta. Na direta, o monômero é oxidado diretamente no eletrodo, formando um radical que se liga a outro radical para formar o polímero. Na indireta, o monômero é oxidado por

um agente oxidante que é gerado no eletrodo, como o oxigênio, o peróxido de hidrogênio ou um sal metálico (K; ROUT, 2021; ZHAO; WILSON, 2023).

No caso da fabricação de eletrodos de polímeros condutores, o tipo direto é o mais utilizado, visto que consiste simultaneamente em uma polimerização e uma eletrodeposição no substrato metálico, que em dispositivos eletroquímicos atua como um coletor de corrente. Os polímeros resultantes dessa técnica apresentam diversas vantagens em relação aos polímeros sintetizados por métodos químicos, como a possibilidade de modificar as propriedades do polímero pela variação do potencial, a facilidade de obter filmes uniformes e aderentes ao eletrodo, a ausência de reagentes tóxicos e a redução de resíduos químicos (K; ROUT, 2021).

Apesar das vantagens do polipirrol, a sua aplicação como eletrodo de supercapacitor ainda requer uma otimização das condições de síntese, que podem influenciar significativamente na morfologia, na estrutura, na condutividade e na capacidade eletroquímica do material. Além disso, a fabricação de dispositivos de supercapacitor com múltiplos eletrodos de polipirrol em paralelo ainda é pouco explorada na literatura, sendo uma possibilidade de aumentar a capacitância total e a densidade de energia dos dispositivos.

Diante desse contexto, este trabalho tem como propósito desenvolver um supercapacitor com múltiplos eletrodos de polipirrol, otimizando as condições de síntese e utilizando técnicas eletroquímicas de síntese e caracterização.

Entre as modificações das condições de síntese, há várias possibilidades a explorar para preencher a lacuna científica relacionada com diferentes técnicas de polimerização eletroquímica de polipirrol, como explorar os efeitos de mecanismos de transporte de massa associado a diferentes cargas de deposição do polímero condutor, além de investigar os efeitos provocados por técnicas mecânicas de preparação de substrato.

A escolha do polipirrol se justifica pelo seu excelente desempenho como eletrodo de supercapacitor, que apresenta alta capacitância específica e estabilidade em longos ciclos de carga e descarga, e sua facilidade de síntese com base em trabalhos já bem fundamentados na literatura (GAIKAR et al., 2022; SHIMOGA et al., 2021).

Quanto ao avanço científico voltado para a construção de dispositivos, está a utilização da impressão 3D para produzir um invólucro de plástico para alojar os eletrodos de modo a que sejam mantidos em paralelo sem possibilidade de contacto entre si, eliminando a necessidade de separadores. A elaboração de um dispositivo à base de

polímero condutor contendo múltiplas células em paralelo também cumpre o propósito de expandir uma área que carece de estudos mais aprofundados.

Este trabalho contribui para essa linha de pesquisa, investigando a fabricação de dispositivos de supercapacitores com foco na fabricação de um protótipo aperfeiçoado, fornecendo assim uma base teórica sólida para a construção de dispositivos mais eficientes.

## 1.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores são frequentemente utilizados como materiais ativos em supercapacitores, atuando como eletrodos, a parte do dispositivo em que ocorre o armazenamento de energia (SHI et al., 2015). Os eletrodos são compostos por um material condutor, que é geralmente um metal, e um material capacitivo, que pode ser um óxido metálico, um material carbonáceo ou um polímero condutor, dependendo do objetivo do dispositivo (WINTER; BRODD, 2004). O polímero condutor é responsável por aumentar a capacidade de armazenamento de carga elétrica do eletrodo e, conseqüentemente, do supercapacitor como um todo.

Esses materiais apresentam diversas vantagens como eletrodos de supercapacitores, tais como baixo custo, fácil processamento, alta flexibilidade, boa estabilidade eletroquímica e capacidade de armazenar carga tanto por dupla camada elétrica quanto por pseudocapacitância. Os polímeros condutores mais estudados para aplicações em supercapacitores são o polipirrol, a polianilina e o poli(3,4-etilenodioxitiofeno), também conhecidos como PPy, PANI e PEDOT, respectivamente (PANDE et al., 2023; TADESSE; AHMMED; LÜBBEN, 2024).

A característica condutiva desses polímeros está ligada, em parte, à deslocalização eletrônica nas ligações  $\pi$  conjugadas. A capacidade de doar e receber elétrons permite dopar ao material de modo a induzir características condutoras. Essa dopagem pode ocorrer via química, na qual é necessário que ocorra um processo de oxirredução espontâneo, ou via eletroquímica, na qual os elétrons são adicionados ou removidos pela aplicação de um potencial. Em ambos os processos, a cadeia adquire carga parcial, sendo necessário um contra íon para manter a neutralidade das cargas, formando assim um sal do polímero (DAI; LU, 2007; K; ROUT, 2021).

O valor de condutividade desses polímeros varia entre  $10^{-8}$  e  $10^6$  S  $\text{cm}^{-1}$  quando dopados, o que os coloca na mesma ordem de grandeza dos semicondutores (ALEMOUR; BADRAN; HASSAN, 2019). A conjugação contribui para a formação de bandas de

valência e condução próximas o suficiente para classificá-los como materiais semicondutores (YANG et al., 2018).

Para explicar adequadamente a propriedade condutiva desses polímeros, apenas a conjugação das ligações não é suficiente. Para isso, deve-se recorrer à teoria de bandas, que explica a característica condutiva ou isolante dos materiais no estado sólido (*“Electron emission in intense electric fields”*, 1928). Bandas de energia são, em suma, os níveis de energia ocupados pelos elétrons nos átomos ou moléculas que formam o material.

As bandas mais importantes são a banda de valência, que é a banda mais alta ocupada pelos elétrons de valência, e a banda de condução, que é a banda mais baixa vazia que pode receber os elétrons de valência. A diferença de energia entre essas duas bandas é chamada de lacuna de energia ou band gap. As bandas são formadas por uma sobreposição, ou combinação linear, dos orbitais atômicos dos materiais e a estrutura dessas bandas depende diretamente de sua distribuição eletrônica, que formará bandas de valência totalmente ou parcialmente preenchidas, com bandas de condução vazias que podem ser alocadas pelos elétrons de valência, permitindo assim o transporte de corrente elétrica (GAIKAR et al., 2022).

A condutividade dos materiais sólidos depende da existência e do tamanho da lacuna de energia entre as bandas de valência e de condução. Os materiais isolantes possuem uma lacuna de energia muito grande, que impede a transição dos elétrons de valência para a banda de condução. Os materiais semicondutores possuem uma lacuna de energia menor, que permite a transição dos elétrons de valência para a banda de condução mediante a aplicação de uma diferença de potencial ou de uma radiação eletromagnética. Os materiais condutores possuem uma lacuna de energia nula ou muito pequena, que permite a transição dos elétrons de valência para a banda de condução de forma espontânea (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022; YANG et al., 2018).

Um exemplo de dopagem eletroquímica é a polimerização do monômero em uma solução contendo um íon que se liga ao polímero. Nesse caso, o potencial elétrico provoca a perda de elétrons do monômero, que se liga a outros monômeros, formando a cadeia do polímero. A perda de elétrons gera cargas positivas no polímero, que são compensadas pelos íons da solução, que se incorporam na matriz do polímero, formando um complexo polímero-íon. O complexo polímero-íon se deposita na superfície do eletrodo, formando uma camada de polímero condutor (TAJIK et al., 2020).

Esse processo cria níveis de energia dentro do band gap, que são ocupados pelos elétrons perdidos pelo monômero durante a polimerização. Esses níveis de energia são

chamados de níveis de doadores, pois doam elétrons para a banda de condução quando o polímero é submetido a um campo elétrico ou a uma radiação. Isso aumenta a densidade de portadores de carga na banda de condução e diminui a resistividade do polímero. A incorporação dos íons na matriz do polímero altera a distribuição de carga e a geometria da cadeia, o que afeta a sobreposição dos orbitais  $\pi$  e a deslocalização dos elétrons  $\pi$ . Isso pode aumentar ou diminuir a lacuna de energia, dependendo do tipo de íon e do polímero. Uma lacuna de energia menor facilita a transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, enquanto uma lacuna de energia maior dificulta essa (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022) .

A dopagem dos polímeros condutores altera a estrutura das bandas de valência e de condução, diminuindo ou eliminando a lacuna de energia entre elas. A dopagem também altera a morfologia, a cristalinidade, o comprimento de conjugação e as interações inter e intracadeias do polímero, que influenciam na formação das bandas e na mobilidade dos portadores de carga. A condutividade dos polímeros condutores dopados pode variar de  $10^{-8}$  a  $10^6$  S  $\text{cm}^{-1}$ , o que os coloca na mesma ordem de grandeza dos semicondutores (INZELT, 2011).

A condutividade também depende da morfologia, da cristalinidade, do comprimento de conjugação e das interações inter e intracadeias do polímero. Esses fatores influenciam na formação das bandas de valência e de condução. Assim, a dopagem é necessária para atribuir propriedades condutivas aos polímeros, pois quando não dopados, se comportam como materiais isolantes devido à lacuna de energia entre as bandas de valência e condução.

### 1.1.1 POLIPIRROL

No cenário dos polímeros condutores aplicados em dispositivos armazenadores de energia, o polipirrol ganha destaque por ser um dos materiais mais utilizados e pesquisados nessa área, devido às suas diversas vantagens em relação aos demais possíveis polímeros condutores, como a sua simplicidade de síntese.

O polipirrol (PPy) é um polímero condutor que pode ser usado como material eletrodo para dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores, baterias e células de combustível. O PPy tem algumas vantagens em relação a outros polímeros condutores, como a alta condutividade, a boa estabilidade, a fácil síntese e a versatilidade de morfologia e dopagem.

Um dos métodos mais comuns para a fabricação de eletrodos de PPy é a deposição eletroquímica, que consiste na oxidação do monômero de pirrol na superfície de um substrato condutor por um potencial aplicado, formando uma camada de PPy dopado por íons do eletrólito. Esse método permite o controle da espessura, da morfologia, da composição e da estrutura do PPy, afetando as suas propriedades eletroquímicas. Alguns dos fatores que influenciam na deposição eletroquímica do PPy são: o tipo de substrato, o tipo de eletrólito, o tipo de dopante, o tipo de solvente, o potencial, a corrente, o tempo, a temperatura e o pH da solução

Outra vantagem do polipirrol é a sua simplicidade de síntese, que pode ser realizada em pH neutro, sem a necessidade de ácidos ou bases fortes, que podem ser corrosivos, tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente. Portanto, o polipirrol é um material versátil e eficiente para a fabricação de eletrodos de supercapacitores, superando os demais possíveis polímeros condutores em termos de custo-benefício, flexibilidade e eficiência (XU et al., 2015).

O polipirrol é um isolante elétrico em seu estado não dopado, apresentando uma condutividade de cerca de  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ . Para tornar o polipirrol um material condutor, é necessário dopá-lo com agentes oxidantes ou redutores, que inserem ou removem elétrons e contra íons na cadeia polimérica, gerando cargas livres para o transporte de corrente. O processo de dopagem também provoca alterações na morfologia, na estrutura e nas propriedades eletroquímicas do polipirrol (K; ROUT, 2021).

Um dos dopantes com bom desempenho eletroquímico utilizados para o polipirrol é o SDBS, que é um surfactante aniônico que melhora a solubilidade, a dispersão e a morfologia do polímero, aumentando a sua área superficial e a sua capacitância (DE LAZZARI et al., 2019a). Essa dopagem serviu como ponto de partida para a síntese dos eletrodos desenvolvidos nesse trabalho.

## 1.2 SUPERCAPACITORES

Dispositivos armazenadores de energia são fundamentais para diversas aplicações no mercado que demandam fontes de energia portáteis, flexíveis e eficientes. As baterias e os capacitores são dois tipos de dispositivos que se diferenciam pelo seu princípio de funcionamento e pelas suas características eletroquímicas.

As baterias são dispositivos que armazenam energia química e a convertem em energia elétrica por meio de reações de oxirredução entre os eletrodos e o eletrólito. Elas

podem fornecer uma grande quantidade de energia por um longo período de tempo, mas com uma baixa taxa de descarga.

Os capacitores são dispositivos que armazenam energia elétrica no campo elétrico gerado pela separação de cargas entre as placas condutoras e o dielétrico. Os capacitores podem fornecer uma pequena quantidade de energia por um curto período de tempo, mas com uma alta taxa de descarga. Existem outros dispositivos que combinam as características das baterias e dos capacitores, como os supercapacitores, que são capacitores eletroquímicos que armazenam energia elétrica no campo elétrico e na interface eletrodo-eletrólito. Os supercapacitores podem fornecer uma quantidade moderada de energia por um tempo razoável, mas com uma alta taxa de descarga. (OULD AMROUCHE et al., 2016; WU; HUNG; HONG, 2012).

Esses dispositivos são geralmente classificados de acordo com sua densidade de potência e energia, resultando em categorias como: baterias; supercapacitores; células a combustível; e capacitores convencionais. No caso dos capacitores eletrolíticos e dos supercapacitores de dupla camada elétrica, do inglês, *Electrical Double Layer Capacitor* (EDLC), o armazenamento de energia é um fenômeno de interface que ocorre entre o eletrodo e o eletrólito. Entretanto, eles podem ser diferenciados pelos materiais utilizados, que afetam diretamente seus mecanismos de funcionamento e resultam em diferentes valores de densidade de carga e energia, como pode ser observado no Diagrama de Ragone (FIGURA 1) (WINTER; BRODD, 2004).

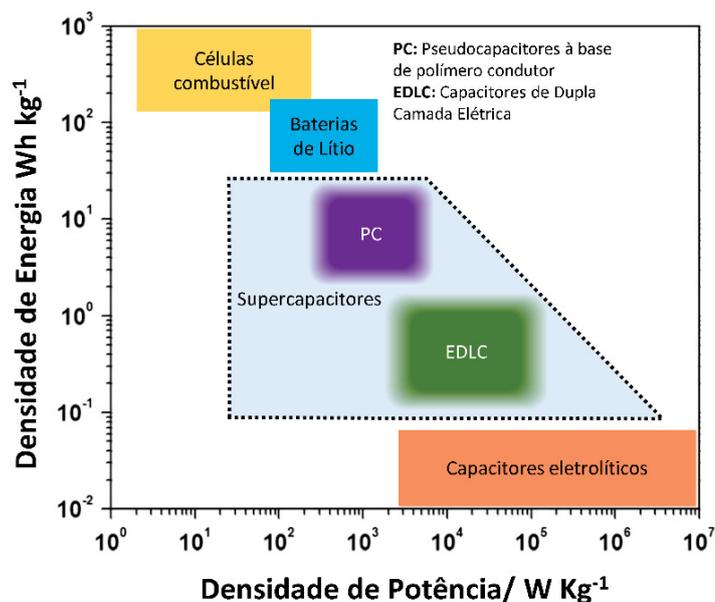


FIGURA 1: Diagrama de Ragone representando as diferentes classes de dispositivos armazenadores de energia elétrica de acordo com valores médios de densidade de energia e densidade de potência. Fonte: Adaptado (DA SILVA et al., 2020).

O diagrama de Ragone é uma das ferramentas existentes para auxiliar na classificação desses dispositivos de acordo com as grandezas de densidade de potência, que é proporcional ao quão rápido ocorre a liberação de energia armazenada no dispositivo, e a densidade de energia, que demonstra a quantidade de energia por unidade de massa do material ativo do dispositivo (NATURE, 2021).

O mecanismo de funcionamento desses dispositivos se refere à forma como a energia é armazenada em cada um deles. Quando ocorre a conversão de energia química proveniente de reações de oxirredução, a corrente elétrica gerada é denominada faradaica, visto que ocorrem reações químicas na superfície do eletrodo em que há transferência de carga. As espécies receptoras e doadoras de elétrons presentes na superfície do eletrodo é o que leva à geração de um fluxo de corrente que flui na célula eletroquímica (SMIRNOV et al., 2011).

Esse é o caso das baterias e células a combustível, pois nelas ocorre a transformação de energia química proveniente de reações de oxirredução, que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Dentro dos dispositivos a transferência ocorre com a troca de elétrons entre as espécies ativas que estão oxidando e reduzindo (WINTER; BRODD, 2004).

Diferentemente do mecanismo gerador da corrente faradaica, também existe outro mecanismo de armazenamento de energia. Durante o processo de carga, a dupla camada elétrica é formada na interface eletrodo/eletrólito, resultando em uma alta densidade de carga elétrica. Na descarga, essa energia é liberada quando os elétrons são liberados do eletrodo para o circuito externo (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012). Devido a essa interface, quanto maior a área superficial do eletrodo, maior é a capacidade de armazenamento de energia do dispositivo. A corrente resultante desse processo é conhecida como corrente capacitiva ou corrente de dupla camada. Os dispositivos que funcionam a partir desses princípios são conhecidos como capacitores de dupla camada elétrica (EDLC) (SIMON; GOGOTSI, 2013).

### 1.2.1 Pseudocapacitores

Além do mecanismo gerador da corrente faradaica e da dupla camada elétrica, há também a pseudocapacitância, que combina fenômenos eletrostáticos com reações de oxirredução na interface. Como vantagem, os dispositivos que funcionam a partir desses

mecanismos de armazenamento apresentam tanto características dos EDLCs, quanto das baterias, o que os torna mais versáteis e passíveis de modificações para acentuar um ou outro mecanismo de armazenamento (AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014).

Na interface eletrodo/eletrólito dos pseudocapacitores, ocorrem reações de oxirredução reversíveis e rápidas, que são responsáveis pela maior parte do armazenamento de energia elétrica nesses dispositivos, diferentes das que ocorrem em baterias primárias, que são irreversíveis e lentas, e dependem da conversão de materiais nos eletrodos (WANG et al., 2016).

Essas reações envolvem a oxirredução da cadeia polimérica e a intercalação de íons do eletrólito, promovendo a neutralidade de carga. O coletor de corrente conduz os elétrons para o circuito externo, sem participar das reações químicas. Quando ocorre a transferência de elétrons nas reações redox, há uma variação do potencial elétrico na superfície do eletrodo. Essa variação do potencial elétrico interage com as cargas no eletrólito próximo ao eletrodo, formando assim a dupla camada elétrica (CONWAY; PELL, 2003; FILETI, 2020).

A dupla camada elétrica é um modelo simplificado que representa duas regiões distintas: a camada de Helmholtz e a camada de difusão. A camada de Helmholtz é formada pelos íons do eletrólito que se adsorvem na superfície do eletrodo ou ficam muito próximos a ela. Esses íons são atraídos pelo potencial elétrico do eletrodo, criando uma camada com polaridade oposta à do eletrodo. A camada de difusão é formada pelos íons do eletrólito que se distribuem de forma aleatória na região mais afastada do eletrodo, seguindo um gradiente de concentração. Essa camada de íons é compensada por uma camada de cargas opostas formada pelos elétrons do eletrodo (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022).

Assim, nos pseudocapacitores, a energia é armazenada tanto na forma de cargas elétricas na dupla camada elétrica quanto na forma de energia química nas reações de oxirredução na interface. Essa combinação de armazenamento de energia capacitiva e faradaica resulta na pseudocapacitância, que é responsável pela alta capacidade de armazenamento de energia desses dispositivos (SIMON; GOGOTSI, 2008; SRIVIDHYA; PONPANDIAN, 2023).

A pseudocapacitância é possibilitada pelo uso de polímeros condutores ou óxidos metálicos, que permitem o armazenamento de energia por meio de reações faradaicas reversíveis na superfície dos eletrodos. Essas reações ocorrem de forma rápida e dependem

do potencial aplicado ao pseudocapacitor (CHATTERJEE; NANDI, 2021; CHODANKAR et al., 2020; ROLDÁN et al., 2011; SRIVIDHYA; PONPANDIAN, 2023).

Comparados aos EDLCs, os pseudocapacitores apresentam um aumento de capacitância devido às reações redox de natureza faradaica, que envolvem a elevação de energia no pseudoeletrodo (ZHAO et al., 2008). Além disso, o pseudocapacitor é capaz de realizar reações redox rápidas e reversíveis na interface eletrodo-eletrólito, diferenciando-se dos EDLCs nesse aspecto. As ilustrações esquemáticas de um EDLC (Fig. 2a) e de um pseudocapacitor (Fig. 2b) típicos estão apresentadas na FIGURA 2:

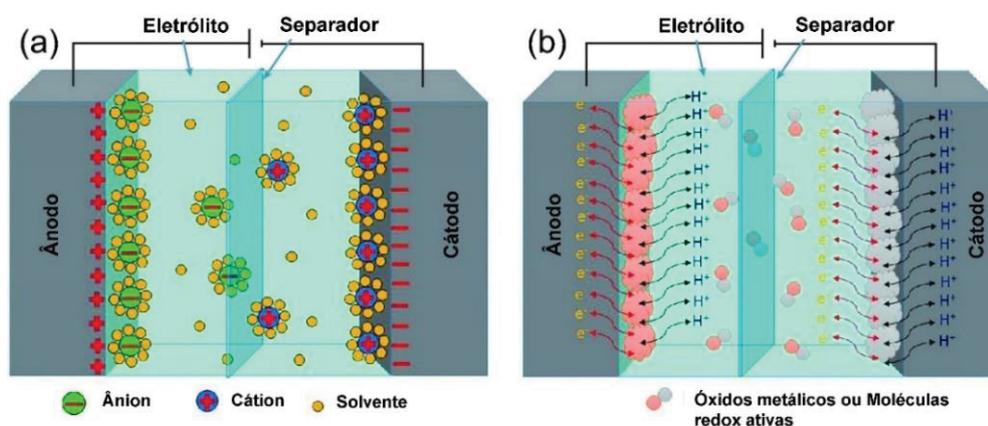


FIGURA 2 – Representação esquemática de um EDLC (a) e de um pseudocapacitor (b). Fonte: Adaptado (CHEN; PAUL; DAI, 2017).

### 1.3 DESIGN E FABRICAÇÃO

Ao projetar um supercapacitor, é importante considerar todos os componentes que constituem a configuração geral. Geralmente, para a construção de supercapacitores, os eletrodos de mesma dimensão são alternados com um separador microporoso e inseridos em um eletrólito. O sistema é então colocado entre coletores de corrente que atuam como terminais durante a carga e descarga, formando assim uma célula eletroquímica (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006; WU et al., 2009). O design e a fabricação desses dispositivos são muitas vezes baseados e inspirados nos designs das baterias, visto que ambos contam com uma construção baseada em dois eletrodos separados por um separador e imersos em um eletrólito.

Células tipo moeda, células cilíndricas e células em bolsa são os três projetos de supercapacitores predominantes usados comercialmente. Esses formatos de células são

adequados para diversas aplicações e têm sido amplamente estudados na literatura científica (AZAÏS, 2013; BURKE, 2000; MUZAFFAR et al., 2019).

O design da célula tipo moeda é adequado para fornecer energia a pequenos dispositivos. Na montagem da célula tipo moeda, dois eletrodos e separadores saturados de eletrólitos são montados em um invólucro metálico condutor. Um projeto de célula tipo moeda é apresentado na FIGURA 3, e contém a montagem de dois eletrodos juntamente com o separador em uma caixa metálica, separado por um separador microporoso. O isolante é adicionado entre os invólucros para evitar que o eletrólito vaze e a célula entre em curto. Todo o conjunto é selado pela aplicação de pressão adequada para o invólucro metálico de modo a vedar a célula (ARICÒ et al., 2005). O projeto de célula tipo moeda requer eletrodos finos com baixa massa de material ativo; portanto, projetos alternativos são preferíveis para supercapacitores mais volumosos (MARTINS et al., 2020).

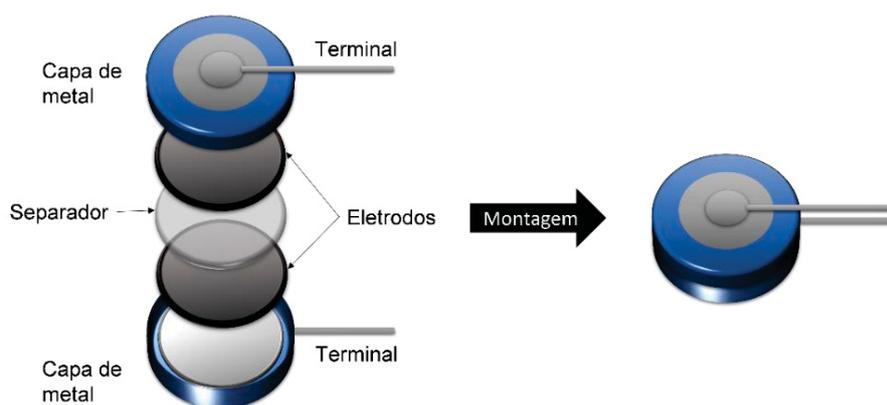


FIGURA 3 Representação da estrutura de um supercapacitor com design de célula moeda. Fonte: A Autora (2023).

O projeto de células cilíndricas é amplamente empregado em supercapacitores comerciais, quando há a necessidade de uma elevada massa de material ativo. O projeto consiste em camadas enroladas de folhas de eletrodos com folhas separadoras. Os eletrodos são desenhados na forma de longas folhas retangulares que são posteriormente enroladas para encaixar em invólucros metálicos cilíndricos, de modo a melhorar sua durabilidade mecânica juntamente com separadores de mesma dimensão (AZAÏS, 2013; MUZAFFAR et al., 2019). Cada eletrodo consiste em um coletor de corrente geralmente formado por uma placa, folha ou tela metálica em que pode haver óxidos metálicos, carbono ou polímero condutor depositado sobre ambas as faces. Uma representação dessa montagem é apresentada na FIGURA 4:

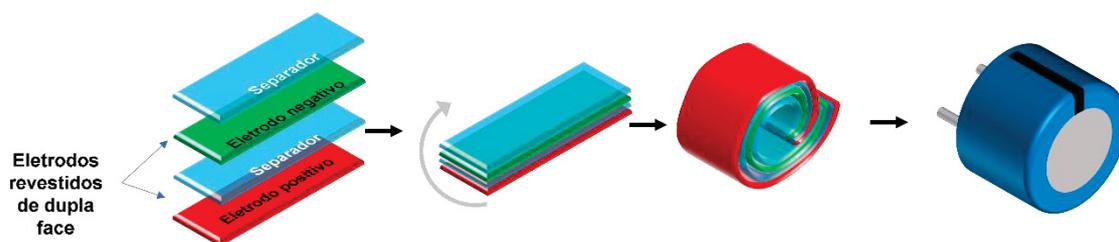


FIGURA 4: Representação da montagem de um supercapacitor de célula cilíndrica. Fonte: A Autora (2023).

Existe ainda o terceiro projeto de célula de supercapacitor que utiliza a montagem de folhas alternadas entre eletrodo e separador. Quando há a sobreposição alternada de diversas camadas de eletrodos e separadores, o design mais utilizado é o de célula do tipo “bolsa” quando utiliza como invólucro um material flexível semelhante a uma bolsa (*pouch cell*) (AZAÏS, 2013; BHATTACHARJYA et al., 2019; SCORSONE et al., 2017). O design do tipo bolsa pode ser realizado com apenas um par de eletrodos de modo a construir um dispositivo mais leve, mas também se beneficia da construção com múltiplos pares de eletrodos associados.

Alguns designs de célula de bolsa podem incluir múltiplos conjuntos de eletrodos empilhados em paralelo para aumentar a capacidade total da célula. Assim célula bolsa (*pouch cell*) pode ser considerada uma célula múltipla, uma vez que é composta pela associação de múltiplas células capacitivas, incluindo os eletrodos, separadores e embalagens (AKBULUT et al., 2017; CHATTERJEE; NANDI, 2021; SHARMA; KUMAR, 2020).

Porém, é possível a construção de um design em múltiplas camadas de eletrodos que não sejam do tipo bolsa, visto que o invólucro flexível do design do tipo bolsa pode ser alterado para outros materiais, permitindo assim alterar componentes como eletrólitos e separadores para modificar algumas propriedades. A principal associação relatada é em paralelo pois poucas tentativas foram feitas para fabricar pilha de supercapacitores com conexões em série e não são tão frequentemente relatadas na literatura (KAIPANNAN; MARAPPAN, 2019).

Ao conectar várias células em série, a tensão total do supercapacitor é aumentada de acordo com a quantidade de células, enquanto a capacidade total permanece a mesma. Por outro lado, ao conectar as células em paralelo, a corrente total é aumentada proporcionalmente, e como consequência há um aumento direto na capacitância, enquanto

a tensão total permanece a mesma. Além disso, a conexão em paralelo dos eletrodos também pode levar a uma redução na resistência interna da célula, permitindo uma melhor eficiência durante a carga e descarga. Assim, a criação de dispositivos com múltiplas camadas de eletrodos associados em paralelo se torna uma opção mais interessante para supercapacitores (BONNEFOI et al., 1999; PENG et al., 2015; SUBRAMANI et al., 2017).

Ambas as associações podem ser combinadas conforme o objetivo proposto. Essas conFIGURAções permitem que supercapacitores de alta tensão e alta capacidade sejam criados, atendendo às necessidades de diversas aplicações (YASEEN et al., 2021).

Quando aos dispositivos com células associadas em paralelo, existem alguns trabalhos presentes na literatura que exploram essas conFIGURAções e com isso são capazes de criar supercapacitores com maior potencial de aplicação no mercado (CHOI et al., 2016; EL-KADY et al., 2012; PENG et al., 2015).

A representação esquemática na FIGURA 5 ilustra que esses eletrodos podem ser intercalados  $n$  vezes, de acordo com a necessidade.

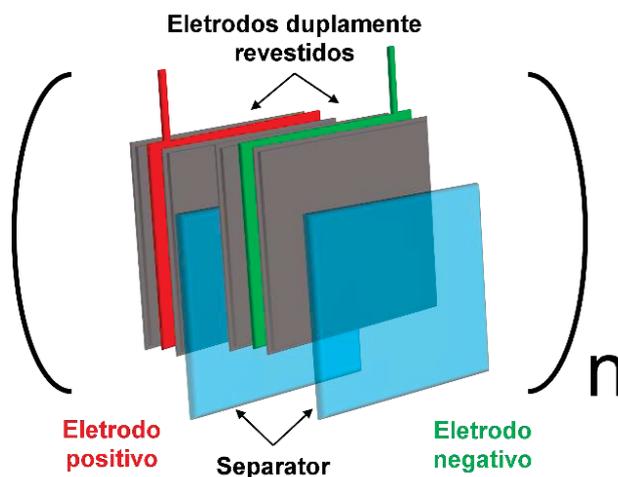


FIGURA 5: Representação esquemática de uma conFIGURAção de supercapacitor multicamada. Fonte: A Autora (2023)

Não parece existir um consenso na literatura a respeito da nomeação desses dispositivos, visto que termos como supercapacitores prismáticos, células multicamada, supercapacitores multicelulares ou multi-eletrodos, entre outros, muitas vezes se referem ao mesmo tipo de dispositivo, mas também existem trabalhos que utilizam esses termos para se referir a outras conFIGURAções, dificultando a busca por trabalhos do gênero (CHATTERJEE; NANDI, 2021).

Por exemplo, enquanto a maioria dos trabalhos utilizam o termo “prismático” para se referir a dispositivos com múltiplos eletrodos associados em paralelo (ARULEPP et al., 2006; BISPO-FONSECA et al., 1999; BROUSSE et al., 2007), outros acabam utilizando a nomenclatura para se referir a dispositivos com associação de eletrodos em série (BONNEFOI et al., 1999). É importante que a configuração utilizada seja sempre explícita, visto que a nomenclatura não é suficiente para identificá-la em cada trabalho.

Essas configurações podem ser aplicadas em diversas áreas, como veículos elétricos, estabilização de sistemas de armazenamento de energia renovável, eletrônica de consumo, entre outras. A escolha da configuração ideal depende das necessidades específicas de cada aplicação, levando em consideração fatores como tensão, capacidade, tamanho, custo e eficiência energética (MUZAFFAR et al., 2019).

Para o presente trabalho, um dos objetivos foi desenvolver um supercapacitor multicelula, com eletrodos conectados em paralelo de modo a aumentar a corrente e capacitância total do dispositivo de forma facilitada e diminuindo assim a resistência em série equivalente. Para isso, foi utilizada tecnologia de impressão 3D para produzir o invólucro que possibilita essa associação de forma compacta e personalizada.

Comparados aos supercapacitores planares (dispositivos com apenas dois eletrodos) geralmente construídos para se estudar materiais para supercapacitores, esse novo design proposto pelo trabalho deve apresentar como vantagens: alta densidade de energia devido ao aumento da área superficial e da capacidade de armazenamento de carga dos múltiplos eletrodos; resistência interna minimizada, pois as conexões em paralelo dos eletrodos em uma mesma célula levam a uma redução na resistência em série equivalente; maior vida útil, visto que a utilização de múltiplos eletrodos em uma única célula pode reduzir a tensão aplicada a cada eletrodo individual (SHAIKH et al., 2022; AKBULUT et al., 2017).

Por fim, comparativamente aos dispositivos encontrados comercialmente, como no design *pouch cell* e design cilíndrico, a fabricação de um invólucro rígido impresso em 3D para a construção de um dispositivo multicamadas apresenta como vantagem a facilidade para realizar a montagem e desmontagem do dispositivo de forma rápida, além de fazer uso de materiais simples, de baixo custo e de fácil obtenção. A impressão 3D permite a criação de formas complexas e personalizadas para atender às necessidades específicas do dispositivo, além de possibilitar a produção em massa a um custo reduzido (MACDONALD et al., 2014).

## 1.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

As caracterizações eletroquímicas são métodos que permitem estudar as propriedades e o comportamento de materiais e dispositivos que envolvem processos de transferência de carga, como os eletrodos de supercapacitores. Os supercapacitores têm vantagens como alta potência, longa vida útil e baixa manutenção, mas também desafios como baixa densidade de energia e custo elevado. Portanto, é importante caracterizar os eletrodos de supercapacitores para otimizar seu desempenho e eficiência.

Essas caracterizações são usualmente realizadas em uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, também chamada por alguns autores de cuba eletrolítica. Esse método permite medir as propriedades eletroquímicas de um material ou dispositivo de interesse, que é chamado de eletrodo de trabalho (*Working Electrode* – WE). Os outros dois eletrodos são o eletrodo de referência (*Reference Electrode* – RE), que fornece um potencial constante e conhecido, e o eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (*Counter Electrode* – CE), que fecha o circuito elétrico e equilibra a corrente que passa pelo eletrodo de trabalho. Os três eletrodos são imersos em uma solução eletrolítica, que contém íons que conduzem a eletricidade, de modo que os fenômenos ocorridos nessa célula podem ser analisados e controlados por um potenciostato.

O potenciostato é um instrumento que controla o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, e mede a corrente resultante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. Ele pode variar o potencial de forma programada, gerando curvas de corrente-potencial que fornecem informações sobre os processos de oxidação e redução que ocorrem no eletrodo de trabalho. Algumas das técnicas que o potenciostato pode realizar são a voltametria cíclica, a carga e descarga galvanostática e a impedância eletroquímica.

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar eletrodos e sistemas eletroquímicos. Essa técnica é baseada na variação da corrente elétrica em função do potencial aplicado durante uma varredura em um dado intervalo de tempo (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022).

A presença de picos na voltametria cíclica é geralmente atribuída à difusão de íons através do polímero. Quando uma espécie redox é oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo, os íons correspondentes são produzidos ou consumidos. Se a difusão desses íons através do polímero for limitante, a taxa de reação na superfície do eletrodo também será limitada. Isso pode levar à formação de picos na voltametria cíclica, que são um resultado

direto do controle difusional, quando a taxa de transferência de massa dos reagentes é mais lenta do que a taxa de reação na superfície do eletrodo (ELGRISHI et al., 2017; RAFIEE et al., 2024).

A identificação desses picos é importante para a caracterização de eletrodos para supercapacitores, uma vez que a área sob o pico de oxidação e redução está relacionada à capacidade de armazenamento de carga do eletrodo.

Para identificar os picos de oxidação e redução, deve-se observar a mudança abrupta na corrente elétrica no gráfico de corrente versus potencial. O pico de oxidação corresponde ao ponto em que a corrente elétrica começa a diminuir após atingir um máximo, enquanto o pico de redução corresponde ao ponto em que a corrente elétrica começa a aumentar após atingir um mínimo (CONWAY, 2013; ELGRISHI et al., 2017).

Além disso, a forma do voltamograma também pode indicar se o processo de armazenamento de carga é predominantemente capacitivo ou faradaico, visto que a pseudocapacitância apresenta ambos os mecanismos. Assim, o perfil de um voltamograma de um eletrodo de pseudocapacitor exibe duas regiões distintas: a região capacitiva e a região faradaica. Na região capacitiva, a corrente elétrica medida aumenta gradualmente com o aumento da voltagem aplicada. Na região faradaica, a corrente elétrica medida aumenta rapidamente e está relacionada com os processos de transferência de elétrons causados pelas reações de oxidação e redução do polímero (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022).

Outra caracterização importante é proveniente dos sinais obtidos ao carregar e descarregar um eletrodo. A curva galvanostática de carga e descarga, também conhecido como GCD (do inglês *galvanostatic charge-discharge*), é uma das técnicas mais comuns para caracterizar supercapacitores. Ela fornece informações sobre a capacitância específica, resistência interna e energia armazenada em um supercapacitor (BAMGBOPA et al., 2021; QIAN et al., 2020; ZENG et al., 2021).

No GCD, o supercapacitor é carregado com uma corrente constante até uma determinada tensão, que é geralmente definida como a tensão máxima de operação. Em seguida, o supercapacitor é descarregado com uma corrente constante até uma tensão mínima, que geralmente é a tensão em que a corrente de descarga é muito baixa. A curva resultante de carga e descarga é registrada e analisada para obter informações sobre as propriedades do supercapacitor. (ZENG et al., 2021)

Para interpretar corretamente os resultados, alguns pontos devem ser observados na análise da curva. Em primeiro lugar, a forma da curva deve ser analisada para determinar

se há resistência interna no sistema. Caso a curva apresente um platô durante a carga ou descarga, isso pode indicar que há uma resistência interna no sistema que limita a capacidade de carga ou descarga do eletrodo (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022).

Além disso, a curva pode ser utilizada para determinar a capacitância específica do eletrodo. A capacitância específica é determinada a partir da área abaixo da curva de carga e acima da curva de descarga, dividida pela massa do eletrodo. Outro ponto importante a ser observado é a queda ôhmica, que é uma diminuição na tensão medida nos terminais do supercapacitor devido à resistência interna, e pode ser determinada a partir do gráfico de carga e descarga, em que a tensão é plotada em função do tempo ou da carga. É observada como um aumento na tensão durante a carga ou queda durante a descarga, e é calculada a partir da diferença entre a tensão medida e a tensão ideal (BAMGBOPA et al., 2021).

Ainda, são realizadas caracterizações por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*Electrochemical impedance spectroscopy* - EIS), que é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de eletrodos para supercapacitores para interpretar o sistema por meio de resistências e capacitâncias (BEGUIN; FRACKOWIAK, 2013).

Ele é representado graficamente com o eixo real ( $Z'$ ) no eixo horizontal e o eixo imaginário ( $Z''$ ) no eixo vertical. O tamanho do semicírculo no gráfico de Nyquist é uma indicação da resistência de transferência de carga (*Charge Transfer Resistance* –  $R_{ct}$ ), que é a resistência à transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e a solução eletrolítica. A ESR (Resistência em série equivalente, do inglês, *Equivalent series resistance*) é a soma da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) com a resistência do material do eletrodo. A ESR representa as perdas de energia nos supercapacitores devido à resistência à transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e a solução eletrolítica e entre o material do eletrodo e o coletor de corrente. Quanto menor for a ESR, menor será a inclinação da reta na região de altas frequências, indicando um melhor desempenho do supercapacitor. As características favoráveis de um eletrodo para supercapacitores incluem uma baixa  $R_{ct}$  e uma resistência ôhmica mínima (DELLER et al., 2022; MARCHESI et al., 2015; PESQUEIRA et al., 2022a; SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

Esses são os principais métodos eletroquímicos realizados para caracterizar materiais de eletrodos. A interpretação dos resultados depende de diversos fatores envolvidos na síntese e na condução das análises. A partir disso, foi possível identificar e otimizar as características dos materiais desenvolvidos ao longo desse trabalho.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar o desempenho de um supercapacitor otimizado e com elevada densidade de potência a partir da fabricação de eletrodos de polipirrol e do desenvolvimento de um design 3D de supercapacitor com múltiplos eletrodos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e estudar diferentes eletrodos de polipirrol com diferentes cargas de deposição e diferentes preparações de substrato para otimizar o desempenho eletroquímico do supercapacitor;
- Elaborar um design inovador em programa de modelagem para impressão 3D de um invólucro para o supercapacitor que possibilite a associação múltiplas células;
- Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos sintetizados e os dispositivos montados para avaliar o desempenho do supercapacitor;
- Explorar os fenômenos envolvidos na célula de 2 eletrodos simétrica e assimétrica;
- Montar o dispositivo projetado com múltiplos pares de eletrodos para avaliar a eficiência e a capacidade de armazenamento de energia do supercapacitor.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas usando água Milli-Q (resistividade 18,2 M $\Omega$  cm). O monômero Pirrol (Sigma, 98%) foi purificado por destilação sob pressão reduzida e armazenado em frasco sob temperatura -5°C. Como demais reagentes foram utilizados o Alginato de Sódio (Sigma Aldrich), Sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Synth), Cloreto de Cálcio (CaCl<sub>2</sub> – Sigma Aldrich) e Dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS - Sigma-Aldrich).

#### 3.2 INSTRUMENTAÇÃO

As sínteses eletroquímicas, bem como as caracterizações dos eletrodos, foram conduzidas em potenciostato AutoLab PGSTAT101 (Metrohm). As impressões 3D foram realizadas utilizando a impressora 3D Creality Ender 3. A agitação magnética foi promovida em um agitador com controle digital de agitação modelo MS-H-Pro.

#### 3.3 DESIGN E IMPRESSÃO 3D DO INVÓLUCRO PARA SUPERCAPACITOR MULTICELULA

Para projetar o dispositivo, foi utilizada a versão 3.2 do software de modelagem 3D Blender, de utilização gratuita e código aberto. Para fatiamento do objeto 3D e conversão para o código de leitura da impressora, foi utilizado o software Cura (Ultimaker), configurando a impressão para 200 °C, com mesa de impressão a 50 °C e velocidade de impressão de 50 mm s<sup>-1</sup>. A impressão foi realizada diversas vezes conforme demanda por materiais utilizando filamento PLA com 1,75 mm de diâmetro.

#### 3.4 PRODUÇÃO DE COLETORES DE CORRENTE EM AÇO

A partir de design elaborado para o supercapacitor, foi projetado o eletrodo para ser recortado em máquina de corte a laser CNC disponível no departamento de Mecânica dentro da Universidade Federal do Paraná, de modo que encaixasse no dispositivo e mantivesse contato elétrico com a parte externa a partir de um terminal. O aço de 0,6 mm de espessura foi recortado com área destinada para deposição de 18 mm de largura por

16,5 mm de altura, de modo que, ao encaixar no invólucro 3D, houvesse uma área exposta de 15 mm por 15 mm, visto que os encaixes para os eletrodos foram projetados com elevações de 1,5 mm de cada lado, somados a 1,5 mm na base. Os terminais foram recortados de maneira conjunta com o eletrodo de modo que ficasse posicionado em uma das laterais, com 2 mm de largura e 15 mm de altura.

Para a produção de eletrodos lixados, foi utilizada uma lixa de papel grão 220 para realizar manualmente a técnica de lixamento cruzado sobre o substrato, que consiste em realizar lixamentos sucessivos em diferentes direções de maneira homogênea e com força constante ao longo de toda a superfície. O lixamento foi realizado na horizontal, seguido da vertical, e também na diagonal a 45°. Após lixados, os eletrodos foram lavados com etanol e levados em banho ultrassônico. A reprodutibilidade do método foi avaliada a partir das correntes de pico obtidas nas voltametrias cíclicas.

Neste trabalho, todas as sínteses de eletrodos e suas caracterizações foram realizadas nesse substrato. Para o primeiro estudo de carga de deposição, o coletor de corrente foi utilizado sem nenhum pré-tratamento de superfície, recebendo um pré-tratamento por lixamento a partir do estudo da influência deste nos eletrodos.

### 3.5 SÍNTESE DE FILME DE POLIPIRROL

Inicialmente foi preparada uma solução aquosa de 12 mmol L<sup>-1</sup> de SDBS, que foi levada ao banho ultrassônico para total dissolução. Em seguida, o monômero pirrol foi adicionado com micropipeta para formar uma solução com concentração de 100 mmol L<sup>-1</sup>, que foi novamente levada ao banho ultrassônico para promover a uniformização. Essa foi a solução e dispersão precursora de todas as sínteses de eletrodos de polipirrol realizadas nesse trabalho.

A síntese eletroquímica foi realizada em célula de 3 eletrodos, utilizando o coletor de corrente produzido em aço como eletrodo de trabalho (WE), um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e uma chapa de aço como contra eletrodo (CE). A eletropolimerização foi conduzida no potenciostato por cronoamperometria, em que foi aplicado um potencial de 0,84 V vs Ag/AgCl com controle de carga de 100 mC cm<sup>-2</sup> até 500 mC cm<sup>2</sup> variando 100 unidades. A síntese dos filmes de polipirrol utilizando SDBS é conhecida e bem fundamentada, tendo sido desenvolvida dentro do grupo de pesquisa anteriormente (DE LAZZARI et al., 2019b). A mesma metodologia foi aplicada aos eletrodos de aço lixados.

### 3.5.1 Síntese de filme de polipirrol em agitação

Para comparação com a síntese padrão, foi realizada a síntese dos eletrodos em agitação magnética utilizando uma barra magnética de 5x15 mm e a agitação foi ajustada para 1000 rpm, em que se repetiu as cargas de deposição apresentadas anteriormente. Também foi realizada a síntese no ultrassom de ponta modelo Sonics Vibracell CV18, em que a célula eletroquímica foi montada dentro da câmara do agitador ultrassônico, e a ponta do sonicador foi posicionada dentro do béquer, sendo submerso cerca de 0,5 cm. Foi utilizada uma amplitude de 20%.

## 3.6 MONTAGEM DE DISPOSITIVOS

Os dispositivos foram montados utilizando o invólucro impresso em 3D, no qual o eletrólito foi adicionado. Foi utilizado eletrólito aquoso  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  para todas as caracterizações eletroquímicas realizadas. Os eletrodos preparados em agitação com uma carga de deposição de 500 mC  $\text{cm}^2$  e foram encaixados nos compartimentos designados, paralelamente.

A célula de dois eletrodos foi conectada ao potenciostato de modo que um eletrodo foi arbitrariamente definido como positivo e ligado ao conector do WE, enquanto o terminal oposto foi conectado ao CE juntamente ao RE. Além disso, foi realizada a montagem com, 4 e 6 eletrodos. Com 4 e 6 eletrodos, os terminais positivos foram conectados aos terminais positivos, e os terminais negativos foram conectados aos terminais negativos, formando assim um dispositivo em sanduíche multicamada com conexão em paralelo. A primeira caracterização foi realizada imediatamente após a montagem do dispositivo e inserção do eletrólito aquoso e gel. Os dispositivos foram mantidos montados em repouso ao longo de 3 dias para que uma nova caracterização fosse realizada para analisar o efeito do tempo na estabilidade do material.

## 3.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Após a síntese dos eletrodos, foi utilizada uma célula de 3 eletrodos com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito num béquer de 100 mL para realizar as caracterizações eletroquímicas. Inicialmente, por voltametria cíclica (VC) no intervalo de potencial de -

0,85 a 0,5 V, em velocidades de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup> a 100 mV s<sup>-1</sup>. Dependendo da caracterização realizada, a janela de potencial foi ajustada para englobar os fenômenos ocorridos em diferentes potenciais.

As curvas de carga e descarga (GCD) foram realizadas na mesma janela de potencial que as voltametrias cíclicas, com densidades de corrente variadas, dependendo da necessidade da caracterização. Foi realizada caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) em potencial de circuito aberto com frequência variando de 10 KHz até 10 mHz.

### 3.7.1 Estudo de carga de deposição

Para esse estudo, o substrato (coletor de corrente) foi utilizado sem pré-tratamento e assim os eletrodos foram sintetizados utilizando cargas de deposição de 100, 200, 300, 400 e 500 mC cm<sup>-2</sup>, cujas massas médias pesadas foram de 0,25, 0,52, 0,75, 1,01 e 1,24 mg, respectivamente. Os eletrodos foram isolados em um dos lados utilizando fita adesiva e mantendo apenas uma das faces expostas para eletrodeposição e posterior caracterização. A VC foi realizada com janela de potencial de -0,85 V até 0,5 V em velocidades 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV.s<sup>-1</sup>.

### 3.7.2 Estudo da influência do lixamento do eletrodo

Os eletrodos foram lixados utilizando uma lixa de papel para madeira com granulação 220. Após lavagem, os eletrodos foram modificados utilizando controle de carga de 100 mC cm<sup>-2</sup> e 200 mC cm<sup>-2</sup>. As caracterizações foram as mesmas realizadas anteriormente, dessa vez a VC com uma janela de -0,85 V a 0,5 V com velocidade de 10 mV s<sup>-1</sup>; a GCD foi realizada na mesma janela de potencial com densidade de carga de 1 A g<sup>-1</sup>. A EIS foi conduzida de duas formas, uma em potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential* - OCP) e outra sob a aplicação de potenciais fixos. Para ambos os casos foi utilizada a frequência variando de 10 kHz até 10 mHz.

### 3.7.3 Investigação do efeito da agitação magnética sobre a carga de deposição

Os eletrodos sintetizados com e sem agitação, nas metodologias indicadas nos itens em 3.5, foram caracterizados por meio de voltametria cíclica com potencial variando de -

0,9 V a 0,3 V sob velocidades de varredura de 10, 20, 40, 60, 80 e 100  $\text{mV s}^{-1}$ . Na mesma faixa de potencial foram executadas curvas galvanostáticas de carga e descarga sob aplicação de corrente de 1  $\text{mA cm}^{-2}$ . Os voltamogramas utilizados para comparação foram os de 40  $\text{mV s}^{-1}$ .

#### 3.7.4 Caracterizações em célula de 2 eletrodos

Para caracterizar os dispositivos utilizando o invólucro impresso em 3D, foi utilizada a configuração de 2 eletrodos, sem eletrodo de referência. Os eletrodos foram posicionados no interior do case, um em cada extremidade, e o eletrólito foi adicionado. Após isso, foi realizada a conexão entre os eletrodos e o potenciostato na configuração de célula de 2 eletrodos, em que os sensores do contra eletrodo (CE) e do eletrodo de referência (RE) são conectados a um dos eletrodos, e o eletrodo de trabalho é conectado ao outro (WE). As janelas de potencial na VC e na GCD foram delimitadas de acordo com os processos redox observados, sendo definidos entre -1,7 V e 1,7 V sob uma taxa de varredura de 40  $\text{mV s}^{-1}$  até estabilização. Essa configuração foi utilizada para caracterizar os dispositivos assimétricos e simétricos, e foi adaptada para a caracterização nos dispositivos com múltiplos eletrodos.

#### 3.7.5 Comparação entre dispositivo com 2, 4 e 6 eletrodos

Os dispositivos foram montados de acordo com a metodologia indicada no item 3.7.4. Os eletrodos utilizados foram os eletrodos lixados para em seguida ser realizada a polimerização eletroquímica com carga de deposição de 500  $\text{mC cm}^{-2}$  realizada em agitação.

Após a montagem do dispositivo, ele foi conectado ao potenciostato de modo que o contato do CE e do RE eram conectados ao terminal determinado como negativo, enquanto o eletrodo de trabalho era conectado ao terminal determinado como positivo. No caso dos dispositivos com 4 eletrodos, a conexão foi realizada em paralelo (positivo conectado ao positivo e negativo conectado ao negativo).

A voltametria cíclica foi conduzida de -1,7 V a 1,7 V com velocidade de varredura de 40  $\text{mV s}^{-1}$ , e a GCD foi realizada sob a mesma janela de potencial com aplicação de corrente de 2,31 mA.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos estudos realizados ao longo deste trabalho, que visaram investigar os efeitos de diferentes parâmetros na síntese, na caracterização e no desempenho de eletrodos de polipirrol dopados com SDBS para aplicações em supercapacitores. Os parâmetros estudados na síntese foram principalmente a carga de deposição do polipirrol, o pré-tratamento do substrato por lixamento e o mecanismo de transporte de massa. Para o dispositivo, foram estudadas diferentes CONFIGURAÇÕES de célula de 2 eletrodos, variando o número de células considerando uma CONFIGURAÇÃO em série e em paralelo. Os resultados foram analisados por meio de diferentes técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas galvanostáticas de carga e descarga. Para contribuir nas análises, também foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura. Os resultados foram interpretados à luz dos conceitos teóricos e dos mecanismos envolvidos nos processos de polimerização, dopagem, oxidação, redução, armazenamento e liberação de carga do PPy com SDBS.

### 4.1 DESIGN E IMPRESSÃO 3D DO INVÓLUCRO PARA MONTAGEM DO DISPOSITIVO COM RECORTE DOS ELETRODOS DE AÇO.

O dispositivo foi desenhado no software Blender ®, que é um programa gratuito e de código aberto, de modo que permitisse o encaixe de 4 eletrodos de aço na espessura determinada. Além disso, as tampas dos dispositivos foram projetadas de modo a permitir o correto posicionamento dos terminais. Ao realizar o fatiamento no software Cura, que serve para transformar o projeto 3D em coordenadas da impressão, foi possível estimar um tempo de impressão de 6 dispositivos com tampa, sendo de cerca de 3 horas.

A partir do design criado para os dispositivos, os eletrodos também foram projetados para fabricação a partir do recorte a laser do aço. Como descrito na metodologia, os eletrodos foram desenhados a partir das dimensões apresentadas na FIGURA 6 a), para então produzir em quantidade suficiente o coletor de corrente recortado, como pode ser observado na FIGURA 6.b):

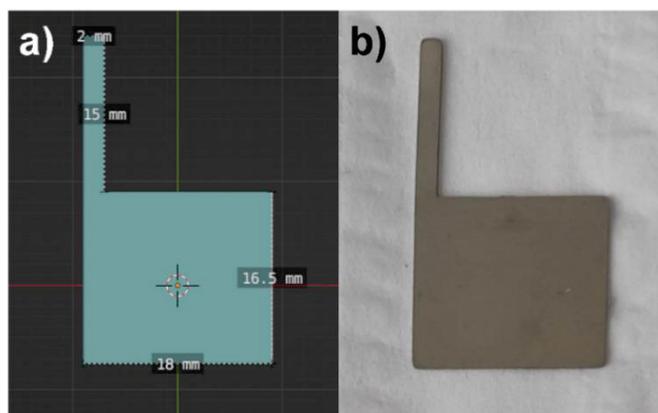


FIGURA 6: Desenho do eletrodo no software gráfico a) e eletrodo de aço recortado a laser b). Fonte: A autora (2023)

As primeiras impressões da peça apresentaram uma falha no ajuste dimensional, resultando em um encaixe justo do eletrodo de aço, que, após o recorte com o laser, contou com grande precisão dimensional. Como medida corretiva, foram realizados ajustes nos locais dos furos, aumentando suas dimensões para permitir o encaixe correto entre as partes. Assim, o dispositivo foi obtido com suas dimensões e ajustes finais, possibilitando uma padronização no modelo de impressão (FIGURA 7.b).

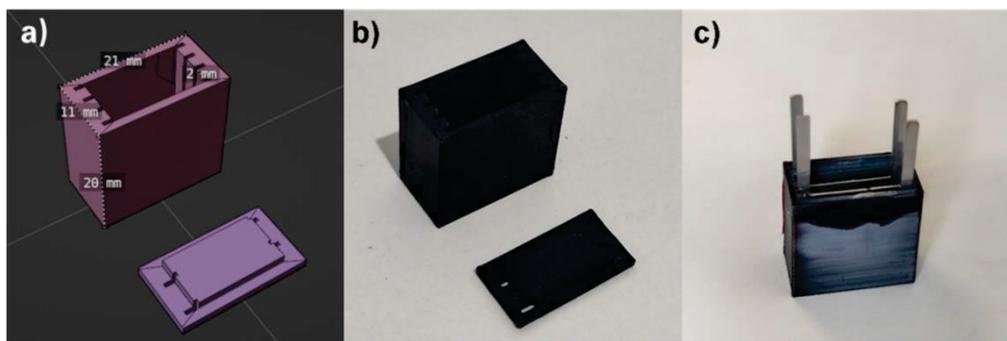


FIGURA 7: a) Modelo 3D elaborado no software Blender contendo dimensões utilizadas; b) Resultado da impressão 3D; c) Dispositivo montado sem tampa contendo os 4 eletrodos. Fonte: A Autora (2023)

Após os ajustes realizados na peça, foi possível obter um encaixe adequado entre os eletrodos e a peça. O resultado foi um encaixe que permitiu a fixação segura do eletrodo na peça, sem causar danos na eletrodeposição realizada no eletrodo e que permitisse o contato dos terminais com contatos elétricos (FIGURA 7.c).

#### 4.2 ESTUDO DE CARGA DE DEPOSIÇÃO

Neste estudo, foram investigados os efeitos da carga de deposição do polipirrol sobre as características capacitivas dos eletrodos. Cargas de 100, 200, 300, 400 e 500  $\text{mC cm}^{-2}$  foram aplicadas na superfície dos eletrodos de aço recortados a laser sem pré-tratamento para a deposição do polímero.

A reprodutibilidade foi avaliada por meio de uma análise da variação do potencial e da corrente de pico, juntamente com a análise das formas dos voltamogramas em diferentes replicatas. A variação desses parâmetros fornece informações importantes sobre a constância do processo de eletropolimerização e a uniformidade do filme de polipirrol depositado em diferentes amostras.

Observou-se que a variação na carga de deposição dos eletrodos de polipirrol influencia significativamente o perfil voltamétrico (FIGURA 8). Cargas menores de deposição (100-300  $\text{mC cm}^{-2}$ ) resultaram em uma resposta voltamétrica relativamente mais capacitiva, indicando uma maior contribuição do armazenamento de carga em dupla camada elétrica. Nesse caso, o processo eletroquímico é predominantemente governado pela capacidade de adsorção e dessorção de íons na superfície do eletrodo devido à baixa espessura do filme. Por outro lado, cargas maiores de deposição (400-500  $\text{mC cm}^{-2}$ ) resultaram em um perfil mais faradaico, com picos de oxidação e redução mais acentuados, sugerindo uma maior contribuição das reações redox do polímero condutor devido à maior quantidade de material.

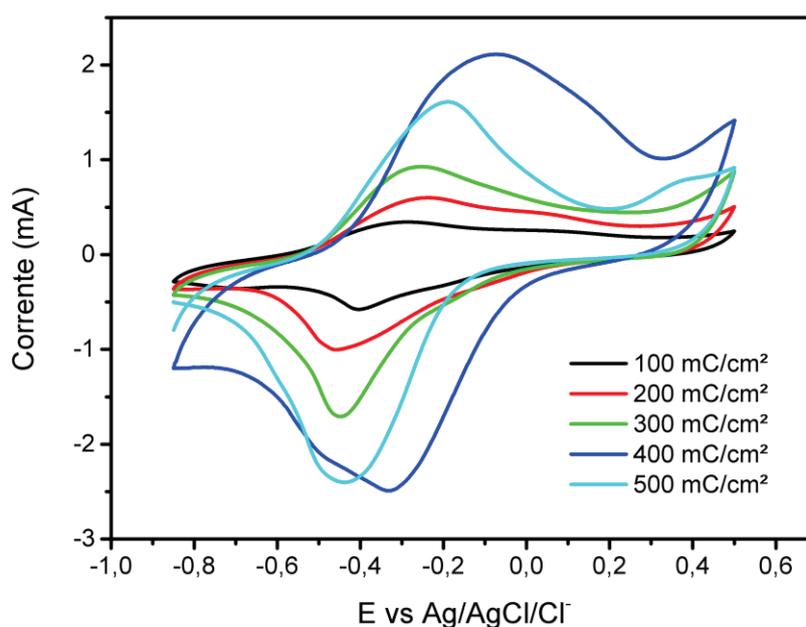


FIGURA 8: Voltamograma a  $10 \text{ mVs}^{-1}$  comparando diferentes cargas de deposição do ppy. Fonte: A Autora (2023)

Uma possível explicação é que menores cargas de deposição resultam em uma deposição mais homogênea do polipirrol, o que leva em uma superfície de eletrodo mais uniforme e com menos regiões inativas. Isso, por sua vez, resulta em um perfil de voltamograma mais capacitivo, uma vez que a capacitância é relacionada à área da superfície de eletrodo ativa.

Por outro lado, cargas maiores podem resultar em uma deposição mais heterogênea, com áreas de deposição mais densas e dispersas. Isso pode levar a uma superfície de eletrodo menos uniforme, com regiões com diferentes densidades de material, resultando em um perfil de voltamograma com maior contribuição faradaica devido à maior quantidade de material acumulado em algumas regiões realizando trocas de elétrons.

Regiões inativas são áreas da superfície do eletrodo que não participam do processo eletroquímico, seja por falta de material, por defeitos, por contaminação ou por outros fatores. Essas regiões podem reduzir a eficiência e a capacidade do eletrodo, pois diminuem a área ativa disponível para a troca de elétrons e íons.

É possível que, quando a carga de deposição do PPy é maior, o polímero tende a se acumular em algumas regiões da superfície do eletrodo, formando aglomerados. Essas regiões podem ter uma maior resistência à passagem de corrente, ou podem bloquear o acesso dos íons à superfície do eletrodo, tornando-as inativas para o processo eletroquímico. Por outro lado, quando a carga de deposição é menor, o polímero tende a se distribuir de maneira mais homogênea, cobrindo toda a superfície do eletrodo com uma camada fina e uniforme. Essa camada pode ter uma menor resistência à passagem de corrente, e pode facilitar o acesso dos íons à superfície do eletrodo, tornando-a mais ativa para o processo eletroquímico (GRZESZCZUK; OZSAKARYA, 2014).

O formato do voltamograma é influenciado pela capacidade de armazenamento de carga do eletrodo. Quando a corrente capacitiva é dominante, a curva do voltamograma apresenta um formato interno quase retangular devido à distância da corrente superior até a corrente inferior, indicando que a carga é armazenada rapidamente e sem grandes perdas de energia. Por outro lado, quando a corrente faradaica é predominante, o voltamograma apresenta picos estreitos e altos, indicando que a carga está sendo armazenada através de reações eletroquímicas no eletrodo (PARAMO-GARCIA; IBANEZ; BATINA, 2011).

Ademais, quanto à reversibilidade, quando as reações são rápidas e reversíveis, o voltamograma apresenta picos estreitos e simétricos, indicando uma boa transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito. Quando as reações são lentas e irreversíveis, o

voltamograma apresenta picos largos e assimétricos, indicando uma má transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito (LO et al., 2020a).

Desse modo, é possível afirmar que o aumento da carga de deposição resultou em uma perda de reversibilidade, visto que há um aumento progressivo da distância entre os picos de oxidação e redução.

A reversibilidade depende da velocidade de transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito, que é determinada pela cinética do processo. Quanto mais rápida for a transferência de elétrons, mais reversível será o processo, e menor será a separação de pico. Quanto mais lenta for a transferência de elétrons, mais irreversível será o processo, e maior será a separação de pico. Quando a carga de deposição é maior, o filme é mais espesso e mais heterogêneo, o que dificulta a difusão dos íons e dos elétrons no filme. Isso resulta em uma maior resistência à passagem de corrente e uma menor reversibilidade do processo eletroquímico (ELGRISHI et al., 2017).

Ademais, quanto à reversibilidade, quando as reações são rápidas e reversíveis, o voltamograma apresenta picos estreitos e simétricos, indicando uma boa transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito. Quando as reações são lentas e irreversíveis, o voltamograma apresenta picos largos e assimétricos, indicando uma má transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito (LO et al., 2020a).

Com base nesses resultados, optou-se por utilizar cargas de deposição mais próximas de  $100 \text{ mC cm}^{-2}$  como base dos estudos posteriores, uma vez que isso resultaria em uma superfície de eletrodo mais uniforme. Além disso, a maior reprodutibilidade dos resultados em cargas menores também seria uma vantagem para a fabricação em larga escala de eletrodos de supercapacitor.

#### 4.3 VIABILIDADE DO LIXAMENTO DOS COLETORES DE CORRENTE EM AÇO

Com o objetivo de aumentar a área superficial do substrato de aço, além de possibilitar uma maior aderência do filme na superfície do aço através do aumento da rugosidade, aumentando os sítios de ancoragem para o polímero, optou-se por realizar o lixamento da superfície do coletor de corrente. Antes de realizar o lixamento de eletrodos com o objetivo de comparar as melhorias obtidas com relação aos eletrodos sem pré-tratamento, é necessário avaliar a viabilidade desse processo. Essa viabilidade deve levar em consideração a facilidade para realizar o procedimento e o quão reprodutível esse

procedimento é, considerando que o lixamento manual pode acarretar diversos erros de manuseio.

O lixamento cruzado é uma técnica bem estabelecida para lixamento e até mesmo polimento manual de superfícies, o qual é utilizado para se obter uma homogeneidade na superfície. Esse processo consiste em realizar o lixamento da superfície em uma direção, e em seguida realizar o lixamento seguinte de forma perpendicular à anterior, aplicando a mesma força ao longo de todo o manuseio e realizando isso de forma homogênea em toda a superfície. Portanto, apesar de ser uma técnica aparentemente simples, exige técnica e prática de quem for conduzi-la.

Utilizando o método de lixamento cruzado com a lixa com grão 220, foi possível obter uma boa reprodutibilidade entre as deposições ( $100 \text{ mC cm}^{-2}$ ) evidenciados pelos voltamogramas realizados com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  na FIGURA 9.

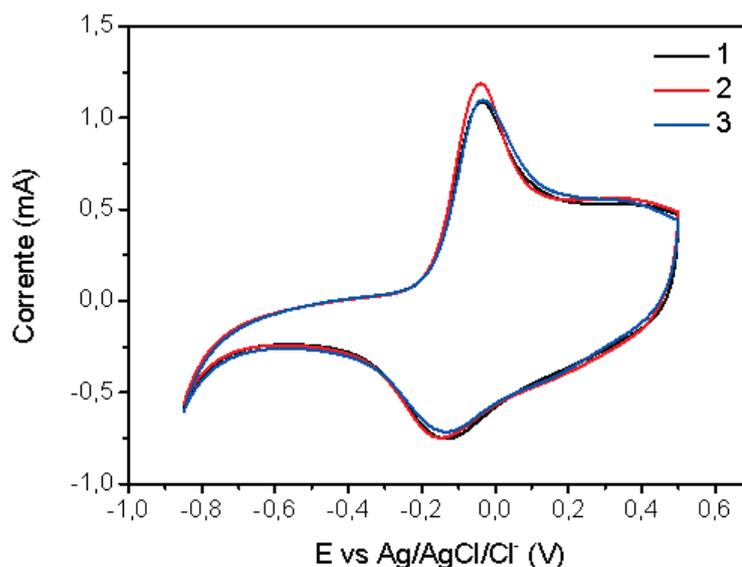


FIGURA 9: Voltamogramas ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) realizados em triplicata sobre os eletrodos com deposição de polipirrol ( $100 \text{ mC cm}^{-1}$ ) previamente lixados. Fonte: A Autora (2023)

Levando em conta que o procedimento de lixamento é executado manualmente, pode-se inferir que existe uma maior probabilidade de variação nos resultados obtidos entre diferentes experimentos. Essa variação pode ser atribuída a fatores como a habilidade do operador e a consistência na aplicação da técnica de lixamento cruzado. No entanto, a similaridade observada nos voltamogramas sugere que, apesar das possíveis variações, o método de lixamento demonstrou ser adequado para produzir resultados reprodutíveis em condições controladas.

Na FIGURA 10 pode ser observada comparação entre o eletrodo liso, lixado e após a eletrodeposição do polipirrol, comprovando que a mudança visual é perceptível em cada etapa.

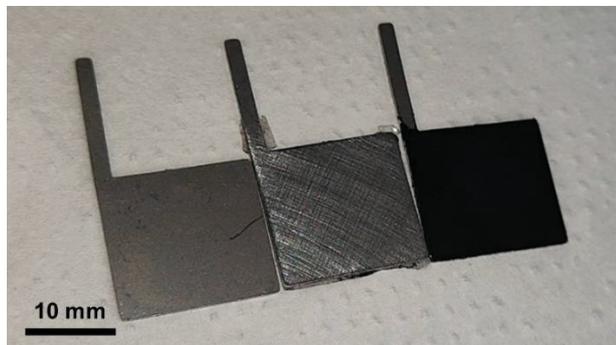


FIGURA 10: Eletrodos recortados a laser sem pré-tratamento, com lixamento da superfície e com eletrodeposição do polipirrol. Fonte: A Autora (2023)

#### 4.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO LIXAMENTO DO ELETRODO

O processo de lixamento é uma etapa importante na preparação de um coletor de corrente de aço para uso como eletrodo em sistemas eletroquímicos, como por exemplo, em supercapacitores. O lixamento pode melhorar as características de um eletrodo de polipirrol ao promover uma limpeza mais efetiva da superfície do coletor de corrente, removendo resíduos e impurezas que possam estar presentes.

O lixamento pode melhorar a adesão do polipirrol à superfície do coletor de corrente, além de aumentar a área superficial disponível para a deposição do polímero condutor. O aumento da rugosidade também provoca o aumento da densidade da energia de superfície, o que leva a uma maior distribuição de sítios de ancoragem para o material depositado. Esses fatores contribuem para o aumento da estabilidade e capacitância do eletrodo de polipirrol e, conseqüentemente, para uma maior eficiência do supercapacitor (GRZESZCZUK; OZSAKARYA, 2014; HUANG et al., 2020; NEFFATI; KULKARNI, 2021).

Além disso, o lixamento pode promover uma melhoria na uniformidade da camada de polipirrol depositada, contribuindo para uma distribuição mais homogênea da carga elétrica armazenada na dupla camada elétrica do eletrodo (KLUNDER et al., 2017).

Essas contribuições são evidenciadas pelas caracterizações eletroquímicas realizadas. Na VC (FIGURA 11) foi realizada uma comparação entre o eletrodo de aço

sem pré-tratamento e sem deposição de polipirrol (Aço); juntamente com a comparação entre uma deposição de  $200 \text{ mC cm}^{-2}$  num eletrodo sem pré-tratamento (Liso PPy) e um com pré-tratamento por lixamento (Lixado PPy).

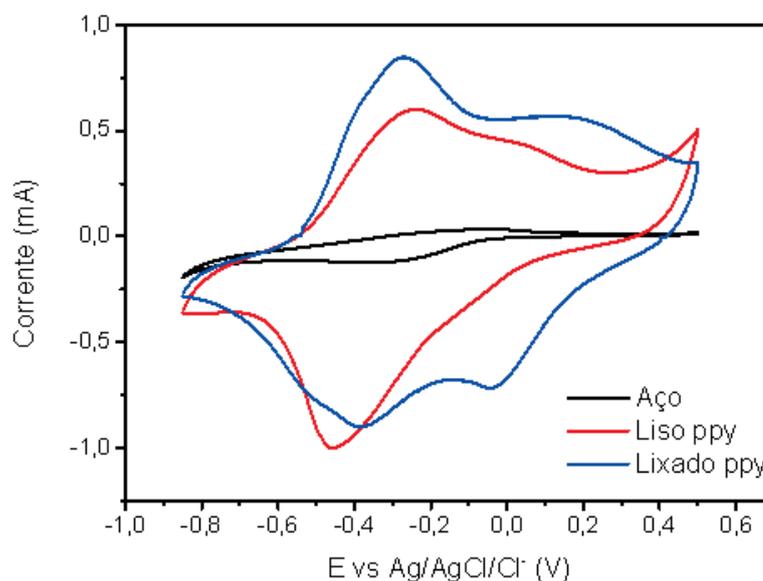


FIGURA 11: Voltamogramas realizados sobre os eletrodos de aço para comparar a influência da deposição do polipirrol ( $200 \text{ mC cm}^{-2}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) de do prévio lixamento do eletrodo. A Autora (2023)

Nesta análise, foram comparados três voltamogramas: um eletrodo de aço sem deposição (preto), um eletrodo de aço com deposição de polipirrol sem lixamento (vermelho) e um eletrodo de aço com deposição de polipirrol após lixamento (azul).

O voltamograma em preto apresentou valores baixos de corrente comparado aos demais. Isso se deve à falta de um material ativo que possa armazenar energia elétrica no eletrodo. O voltamograma em vermelho apresentou um perfil mais significativo em relação à corrente faradaica e capacitiva, indicando uma maior contribuição faradaica do polipirrol e uma maior capacitância devido à formação de dupla camada na interface eletrodo/solução (BARD, 2001; BHATT; TANNA, 2020).

No entanto, o perfil do voltamograma referente ao eletrodo sem lixamento (vermelho) apresentou picos mais distantes (entre a oxidação e redução) e uma corrente menor, sugerindo que a contribuição capacitiva foi pouco significativa. Isso ocorre porque a superfície do eletrodo não estava suficientemente uniforme e a área superficial era relativamente baixa, apresentando regiões de deposição de polipirrol com diferentes espessuras. Essas áreas mais espessas do polipirrol apresentam uma maior contribuição faradaica em relação às áreas mais finas (WAELDER et al., 2022). Além disso, os eletrodos cuja deposição foi realizada sem o pré-tratamento apresentaram fácil

desprendimento entre o substrato e o filme a partir do simples manuseio, demonstrando baixa adesão.

O voltamograma azul, que corresponde ao eletrodo de aço com deposição de polipirrol após lixamento, apresentou um pico com maior corrente comparado ao Voltamograma 2, além de apresentar uma faixa de corrente maior ao longo da maior parte do perfil, indicando uma maior capacitância.

O processo de lixamento do coletor de corrente de aço aumenta a rugosidade da superfície do substrato, o que, por sua vez, pode levar a uma maior adesão do polipirrol depositado, o que dificultou o desprendimento entre o filme e o substrato. Essa adesão aumentada pode resultar em uma maior estabilidade do polímero depositado no eletrodo, o que pode contribuir para uma maior capacitância. Outro fator importante a ser considerado é que a rugosidade da superfície do eletrodo afeta a área superficial. Uma superfície mais rugosa pode fornecer mais sítios de adsorção para os íons eletrolíticos, aumentando assim a área superficial efetiva do eletrodo e, conseqüentemente, sua capacitância (WEI et al., 2020).

Essas mudanças na morfologia e distribuição de sítios ativos também fez com que um segundo pico redox, em torno de 0,15 V, fosse muito evidenciado na voltametria. Esses picos podem ser atribuídos aos processos de intercalação e desintercalação de íons no filme de PPy, que alteram a conformação do polímero (FONNER et al., 2008; MARTEL; CONG; GAUTIER, 2008).

A hipótese proposta para explicar o aparecimento do segundo pico de oxidação é que o filme de PPy sintetizado apresenta uma grande espessura, o que dificulta a penetração do eletrólito no filme. Um polímero mais espesso requer mais energia para acessar os sítios ativos mais profundos, em que existe maior densidade do material, e portanto, há uma distribuição de picos em diferentes potenciais. Essa hipótese é apoiada pelo fato de que o filme de PPy foi depositado com uma carga de 200 mC cm<sup>-2</sup>, o que é considerado um valor alto para a obtenção de filmes finos e uniformes (HUANG et al., 2020).

Além disso, a morfologia do filme de PPy pode influenciar na condutividade e na capacidade do polímero, pois pode afetar a área superficial e a porosidade do filme. A morfologia do filme de PPy pode ser alterada pelo tipo de dopante, pelo eletrólito de suporte, pelo substrato e pelo método de síntese. No caso do filme (polipirrol espesso dopado com SDBS) depositado sobre o substrato lixado, é possível que o filme tenha uma

morfologia irregular e heterogênea, o que pode contribuir para a formação de mais de um pico de oxidação.

Isso pode ocorrer porque o SDBS é um dopante aniônico que tem uma grande cadeia alifática. Essa cadeia alifática pode dificultar a compactação e a ordenação das cadeias de PPy, resultando em uma morfologia mais desordenada e porosa. Além disso, o filme espesso depositado sobre uma superfície rugosa proporcionada pelo lixamento do substrato pode resultar em uma maior diferença de potencial entre as regiões superficiais e as regiões profundas do filme. Essa diferença de potencial pode refletir na formação de mais de um pico de oxidação, pois indica uma maior heterogeneidade do filme (HAO et al., 2022; XING; ZHAO, 2006).

Porém, o lixamento também pode promover um aumento da capacitância específica associado ao aumento da área superficial do eletrodo. Essas afirmações são sustentadas também pelos perfis de carga e descarga da GCD (FIGURA 12) em que foi utilizado o mesmo potencial das voltametrias cíclicas, com a aplicação de  $1 \text{ A g}^{-1}$  como densidade de corrente, visto que o lixamento do eletrodo promove um aumento significativo no tempo de carga e descarga, além de diminuir a queda ôhmica. O plot apresentado é o resultado obtido no terceiro ciclo de carga e descarga realizados sequencialmente.

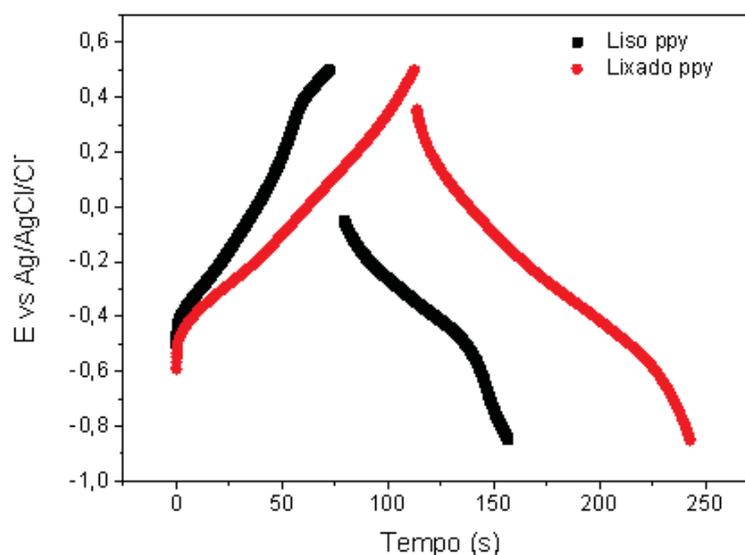


FIGURA 12: Curvas de carga e descarga galvanostáticas comparando eletrodo depositado com polipirrol ( $200 \text{ mC cm}^{-2}$ ) sem pré tratamento (liso) e com pré tratamento por lixamento (lixado). Fonte: A Autora (2023)

A queda ôhmica refere-se à perda de potencial elétrico que ocorre devido à resistência do sistema, incluindo a resistência do eletrólito, dos eletrodos e dos contatos elétricos. Ela é visualizada nas curvas GCD a partir da diferença brusca apresentada no

potencial no momento em que ocorre uma inversão no sentido da corrente, como quando há a mudança do processo de carga para o de descarga, ou vice-versa. Esse fenômeno é causado pela resistência interna do dispositivo, que pode resultar em uma perda de tensão quando a corrente passa através dele.

Portanto, a queda ôhmica pode contribuir para a diferença entre o potencial final da carga e o potencial inicial da descarga, bem como para a diferença entre o potencial final da descarga e o potencial inicial da carga subsequente. No entanto, outros fatores, como as características do material e as condições do experimento, também podem influenciar essas diferenças.

A queda ôhmica foi calculada a partir da diferença entre o potencial final de carga e o início do potencial de descarga. Sendo assim, a queda ôhmica para o eletrodo liso foi de 0,55 V, sendo que para o eletrodo lixado houve uma diminuição para 0,15 V.

Utilizando as curvas de descarga, a capacitância pode ser calculada utilizando a Equação (1):

$$C_s = \frac{j \times \Delta t}{\Delta V} \quad (1)$$

Em que  $C_s$  é a capacitância específica em F/g,  $j$  é a densidade de corrente aplicada (1 A/g),  $\Delta t$  é o tempo de descarga e  $\Delta V$  é a janela de potencial aplicada. Assim, os resultados de capacitância foram de 62 F g<sup>-1</sup> para o eletrodo liso e 97 F g<sup>-1</sup> para o eletrodo lixado, revelando que houve um aumento significativo na capacidade de armazenamento de carga do dispositivo.

Com base nos resultados, é possível observar que o eletrodo lixado apresentou uma capacitância mais elevada comparado ao eletrodo liso, indicando uma maior capacidade de armazenamento de carga. Além disso, a queda ôhmica do eletrodo lixado foi menor em comparação com o eletrodo liso, o que sugere uma menor resistência interna.

A queda ôhmica, representada pela diferença de potencial ( $\Delta V$ ) entre a tensão aplicada e a tensão real do eletrodo, está relacionada à resistência do material eletrodo. Quanto maior a queda ôhmica, maior será a perda de energia do sistema.

Essas diferenças observadas nas curvas de carga e descarga podem ser correlacionadas com os resultados da voltametria. A largura do perfil voltamétrico do eletrodo lixado sugere uma maior capacidade de armazenamento de carga, o que é consistente com os resultados das curvas de carga e descarga. Além disso, o fato de o

eletrodo lixado ter uma janela de corrente maior do que o eletrodo liso indica que ele é mais capacitivo, o que também é consistente com a maior capacitância específica observada nas curvas de carga e descarga (PEDRO AGUIAR DOS SANTOS et al., 2023).

#### 4.4.1 Análise do Efeitos do Lixamento do Substrato por EIS

Para avaliar de maneira mais abrangente os processos envolvidos nos eletrodos, é possível analisar a resistência do material aprofundando as caracterizações. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica utilizada para avaliar as propriedades elétricas e eletroquímicas de sistemas eletroquímicos (MONTEMOR; SIMÕES; FERREIRA, 2003; RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015). Ela pode ser utilizada para avaliar a performance de eletrodos de supercapacitores, bem como para investigar o efeito de diferentes tratamentos de superfície nos eletrodos (LASCHUK; EASTON; ZENKINA, 2021).

O diagrama de Nyquist (FIGURA 13) é uma representação gráfica usada na Eletroquímica de Impedância (EIS) para analisar a resposta de um sistema à aplicação de uma perturbação elétrica senoidal. É uma ferramenta poderosa para a compreensão da cinética eletroquímica em sistemas eletroquímicos complexos, incluindo baterias, células de combustível, sensores e outros dispositivos eletroquímicos (SUNIL et al., 2021).

No diagrama é possível identificar elementos de circuito como a Resistência em Série ( $R_s$ ), Resistência de Transferência de Carga ( $R_{ct}$ ), Capacitância da Dupla Camada Elétrica ( $Q_{dl}$ ) e Capacitância de baixa Frequência ( $Q_{lf}$ ), que são parâmetros que descrevem as propriedades de eletrodos em sistemas eletroquímicos.

O  $R_s$  é a resistência ôhmica total do eletrodo, incluindo resistências da solução e do próprio material. O  $R_{ct}$  representa a resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito, que está relacionada aos processos de reações eletroquímicas correspondente a processos interfaciais e faradaicos. Os elementos capacitivos são representados por um elemento de fase constante (CPE).  $Q_{dl}$  representa a capacitância resultante da formação da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo, e por fim, o  $Q_{lf}$  representa a capacitância de baixa frequência e reflete a capacitância resultante da intercalação de carga na estrutura do polímero. A idealidade dos CPEs é uma medida entre 0 e 1 e é representada por  $n_{dl}$  e  $n_{lf}$ , respectivamente. Quanto mais próximo de 1, mais próximo o CPE está do comportamento de um capacitor ideal, plano e homogêneo (DELLER et al., 2022; WANG et al., 2021).

Foram selecionados eletrodos de baixas cargas de deposição para demonstração dos resultados obtidos a partir do lixamento dos eletrodos. Os diagramas de Nyquist e circuito equivalente são apresentados nos na FIGURA 13.

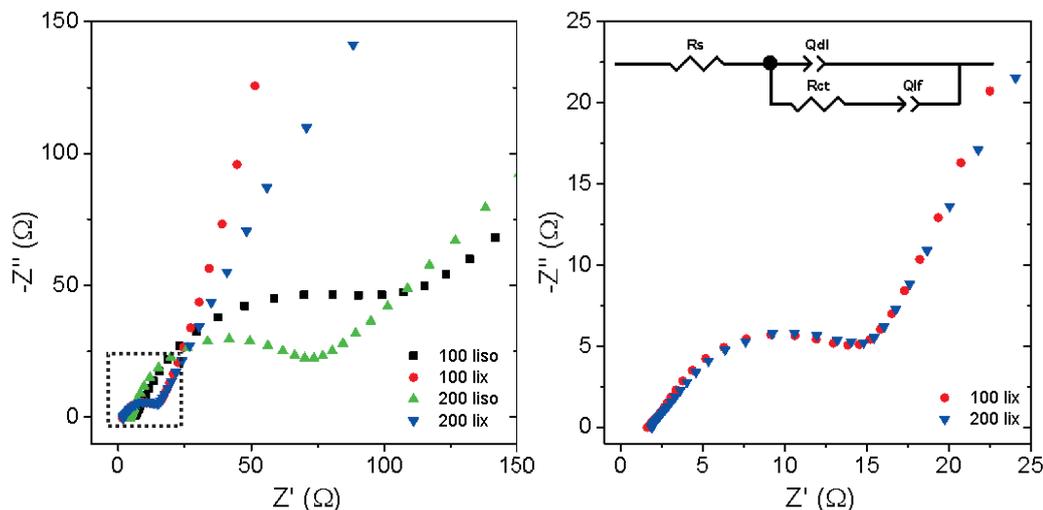


FIGURA 13: Diagrama de Nyquist apresentando as diferenças entre os resultados de impedância para os eletrodos lisos e lixados para os eletrodos com deposição de 100 e 200  $\text{mC cm}^{-2}$ . À direita isolou-se apenas os diagramas dos eletrodos lixados. Juntamente é representado o circuito equivalente correspondente. A Autora (2023)

O circuito equivalente apresentado é comumente utilizado na representação de polímeros condutores (DELLER et al., 2022; MARCHESI et al., 2015; WOLFART et al., 2017) e apresenta como componentes uma resistência em série ( $R_s$ ). Em seguida há um elemento de fase constante (CPE) representado pelo  $Q_{dl}$ . Esse elemento está em paralelo com a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ). Em série ao  $R_{ct}$  há outro CPE representando a capacitância de baixa frequência ( $Q_{lf}$ ).

TABELA 1: Parâmetros obtidos através das medidas de EIS para alguns dos eletrodos.

Eletrodo	$R_s / \Omega$	$R_{ct} / \Omega$	$Q_{dl} / 10^{-4} \text{ F.sn}^{-1}$	$n_{dl}$	$Q_{lf} / 10^{-4} \text{ F.sn}^{-1}$	$n_{lf}$
100 liso	6,47	121	2,23	0,79	4,68	0,63
100 lix	1,77	16,5	6,67	0,73	7,75	0,81
200 liso	4,55	76,4	2,02	0,83	11,4	0,64
200 lix	1,41	6,40	5,32	0,70	12,3	0,71

As diferenças nos valores de  $R_s$  indicam uma mudança na resistência ôhmica do eletrodo, considerando que as conexões elétricas, distância entre os eletrodos e eletrólito

eram os mesmos em todos os casos. Os eletrodos lixados possuem valores significativamente menores de  $R_s$  em comparação com os eletrodos lisos. Isso sugere que o lixamento da superfície metálica reduziu as perdas ôhmicas e melhorou a condutividade elétrica dos eletrodos.

Isso também resultou em menores valores de  $R_{ct}$  para os eletrodos lixados, indicando que o lixamento promoveu uma aderência mais eficiente entre o polipirrol e o substrato metálico, facilitando a transferência de carga na superfície do eletrodo. Uma interface mais eficiente permite que as reações eletroquímicas ocorram de forma mais rápida e eficaz na superfície do eletrodo, melhorando a resposta eletroquímica do sistema. Com uma maior adesão e contato entre o polipirrol e o substrato metálico, há menos resistência ao fluxo de elétrons, reduzindo a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) na interface.

O elemento de fase constante  $Q_{dl}$  representa a resposta da interface eletrodo/polímero e está relacionada com os fenômenos de intercalação de carga na superfície do eletrodo. Os eletrodos lixados apresentam valores maiores de  $Q_{dl}$  em relação aos eletrodos lisos, sugerindo que o lixamento proporcionou o aumento da área superficial, o que eleva a eficiência do eletrodo na intercalação e armazenamento de cargas elétricas e leva a uma maior capacidade de armazenamento para esses eletrodos.

Além disso, o  $Q_{lf}$ , relacionados ao transporte de massa no eletrólito nas regiões de baixa frequência, são mais altos para os eletrodos lixados, o que pode indicar maior influência da difusão no comportamento eletroquímico desses eletrodos. A melhora da interface eletrodo/polímero através do lixamento pode ter permitido uma maior facilidade de difusão de espécies eletroativas do eletrólito para o material polimérico, o que resulta em um aumento na taxa de reação eletroquímica na interface, facilitando a transferência de cargas e melhorando a eficiência.

Em geral, esses resultados indicam que o pré-tratamento da superfície do eletrodo (lixamento) tem um efeito significativo nas propriedades eletroquímicas do material depositado sobre eletrodo. O substrato lixado apresentou uma melhor aderência do material e um aumento da área superficial, levando ao aumento da capacidade de armazenamento de carga e uma maior capacitância específica em comparação com o eletrodo liso. Houve também uma padronização nos resultados apresentados, uma vez que os eletrodos lixados apresentaram perfis com valores muito próximos mesmo em diferentes cargas. Isso sugere que o lixamento da superfície pode ser uma estratégia eficaz para melhorar o desempenho

dos materiais eletroquímicos em aplicações de armazenamento de energia (LASCHUK; EASTON; ZENKINA, 2021; WOLKENHAUER et al., 2009).

#### 4.4.2 Estudo de impedância eletroquímica em diferentes potenciais

Para uma investigação mais aprofundada dos efeitos provocados pelo lixamento do substrato metálico, foi conduzido um estudo de EIS realizando as medições em diferentes potenciais, além do estudo anterior em que a leitura foi realizada em potencial de circuito aberto (OCP). Após repetir as sínteses para os eletrodos de  $100 \text{ mC cm}^{-2}$ , foram realizadas voltametrias a  $40 \text{ mV s}^{-1}$  e foram conduzidas leituras de EIS em diferentes potenciais de interesse para o estudo. Desse modo, a FIGURA 14 apresenta o voltamograma obtido e os respectivos diagramas de Nyquist para cada potencial medido.

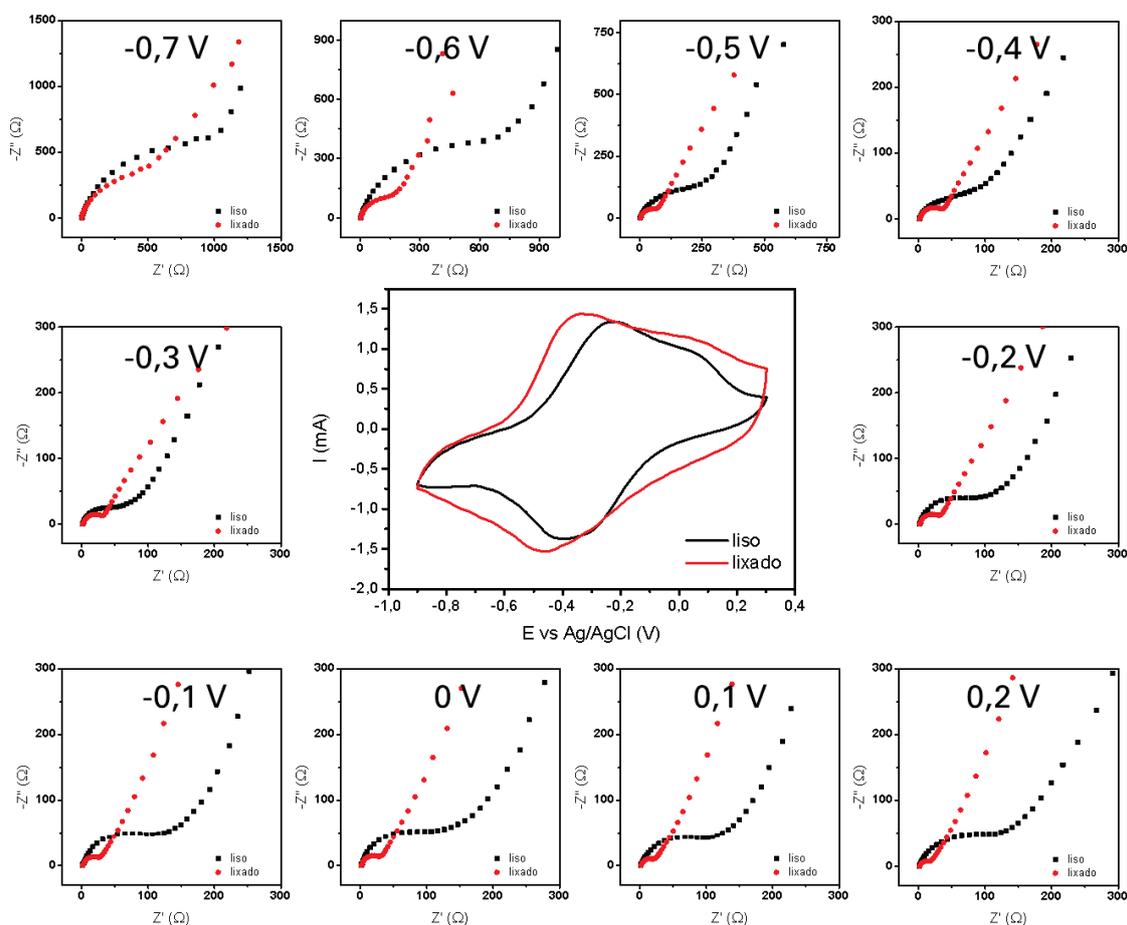


FIGURA 14: Voltamogramas ( $40 \text{ mV s}^{-1}$ ) no centro. Ao redor, espectros de impedância realizados sob potenciais fixos de acordo com a janela de potencial obtida na voltametria. Fonte: A Autora (2023)

Ao realizar a EIS em potencial de circuito aberto, mede-se a resposta do sistema em seu estado de equilíbrio, sem aplicar nenhuma perturbação externa que altere as características do sistema. Isso pode ser útil para determinar a resistência de corrosão, a capacitância da dupla camada e a resistência de transferência de carga do sistema. Essa afirmação é baseada no princípio de que o potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial em que não há fluxo de corrente líquida entre os eletrodos, ou seja, o potencial em que o sistema está em equilíbrio termodinâmico. Nesse estado, a EIS pode ser usada para avaliar as propriedades intrínsecas do sistema, sem influência de fatores externos. Desse modo, os parâmetros indicados pelo diagrama de Nyquist podem ser usados para caracterizar o comportamento eletroquímico do sistema em seu estado de equilíbrio, e podem ser afetados por fatores como o tipo e a concentração do eletrólito, a temperatura, a área e a morfologia do eletrodo, e a presença de filmes ou revestimentos na superfície do eletrodo (MOGODA, 2020).

No entanto, ao realizar a EIS em potenciais fixos, mede-se a resposta do sistema em diferentes estados de polarização, aplicando uma perturbação externa. Isso pode ser útil para estudar o comportamento do sistema em condições não-equilibradas, como por exemplo, em processos de oxidação, redução, adsorção, dessorção, intercalação, etc. Ao variar o potencial aplicado, é possível observar como os parâmetros do circuito equivalente mudam em função do potencial, e como isso afeta as propriedades eletroquímicas do sistema (RANDVIIR; BANKS, 2022).

O potencial fixo (FP) é o potencial em que o sistema está em um estado de não-equilíbrio termodinâmico. Nesse estado, a EIS foi usada para avaliar as propriedades dinâmicas do sistema, sob diferentes potenciais aplicados. Ao variar o potencial fixo, o sistema pode passar por diferentes estados de polarização, que podem alterar os processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do eletrodo. Dependendo do potencial aplicado antes da leitura, isso podem afetar, por exemplo, como o sistema pode sofrer um processo de adsorção ou dessorção de íons, que pode alterar a  $R_s$  e a  $R_{ct}$ .

Porém, para analisar de forma mais precisa, é necessário conhecer os valores de cada um dos elementos presentes no circuito equivalente, que continua sendo o mesmo utilizado no estudo anterior. Os resultados obtidos para os ajustes de cada elemento realizados sobre os espectros de impedância são apresentados nas TABELAS 5 e 6 no Anexo I. Os dados da TABELA foram utilizados para plotar os seguintes gráficos (FIGURA 15), que apresentam a variação de cada elemento em função do potencial aplicado:

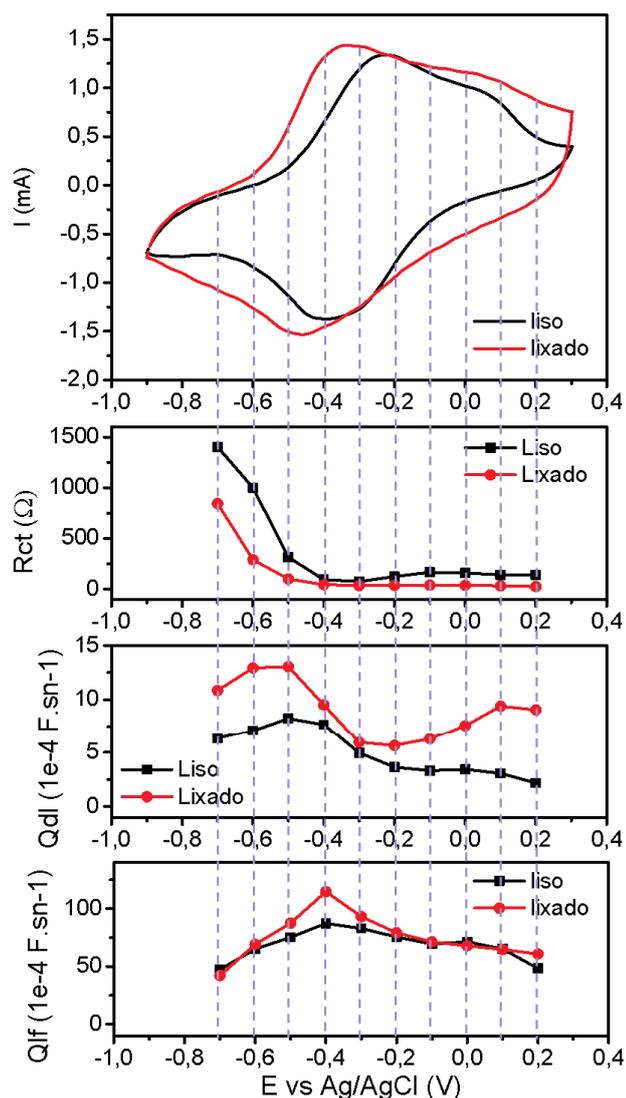


FIGURA 15: Variação dos elementos  $R_{ct}$ ,  $Q_{dl}$  e  $Q_{lf}$  em função da variação do potencial aplicado. Valores obtidos a partir dos ajustes realizados sobre o circuito equivalente. Fonte: A Autora (2023)

A partir desses dados, foi possível analisar como cada elemento do circuito se comporta em função do potencial, e como isso afeta as propriedades eletroquímicas do sistema. Além disso, foi possível comparar os comportamentos dos eletrodos lixados e lisos, e discutir os efeitos do lixamento do substrato nas características do filme de polipirrol.

A partir dos resultados da TABELA 5 e 6, é possível observar que o valor de  $R_s$  varia pouco em função do potencial, tanto para os eletrodos lixados quanto para os lisos. Isso indica que a  $R_s$  é pouco afetada pela polarização do sistema, e depende mais das condições experimentais, que foram mantidas constantes para todos os casos.

No entanto, é possível notar que o valor de  $R_s$  é menor para os eletrodos lixados do que para os lisos, em todos os potenciais. Isso sugere que o lixamento do substrato metálico pode ter melhorado a condutividade elétrica entre os componentes do sistema, possivelmente devido ao aumento da área de contato entre o polipirrol e o substrato metálico, que diminuiu a resistência do material e dos contatos elétricos.

O  $R_{ct}$  apresentado nas TABELA 5 e 6 e no gráfico de variação em função do potencial na FIGURA 15, é possível observar que o valor de resistência decresce muito no início da variação do potencial (-0,7 V a -0,4 V) tanto para os eletrodos lixados quanto para os lisos.

Isso pode ser explicado pelo fato de que esse intervalo de potencial é marcado pelo início do processo de oxidação em ambos os eletrodos, aumentando a condutividade e a capacidade de armazenamento de carga do polímero. Isso pode ser observado pelo aumento da corrente no voltamograma nos potenciais correspondentes, que demonstra que o polipirrol está sofrendo um processo de intercalação de íons na sua estrutura. Esse processo reduz a resistência de transferência de carga, pois facilita a transferência de elétrons entre o polímero e o coletor de corrente (PESQUEIRA et al., 2022b).

Para o eletrodo liso, o valor de  $R_{ct}$  tem o valor mínimo no potencial -0,3 V e depois volta a aumentar em pequena escala, tendo uma diminuição novamente em 0,1 V antes de aumentar em 0,2 V. Ambos os potenciais com valores mínimos correspondem aos picos de oxidação apresentados pelo voltamograma. Isso pode ser explicado pelo fato de que o eletrodo liso deve apresentar uma menor área superficial e uma menor porosidade do que o eletrodo lixado, o que limita a quantidade de íons que podem ser intercalados na superfície e no interior do filme polimérico (DHANDA et al., 2022).

Isso faz com que o polipirrol atinja um estado de saturação mais rápido, e que a sua condutividade e a sua capacidade de armazenamento de carga não aumentem mais com o aumento do potencial. Esse processo aumenta a resistência de transferência de carga, pois dificulta a transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito.

Para o eletrodo lixado, o valor de  $R_{ct}$  também apresenta diminuição associada potenciais em que ocorrem os picos de oxidação, mas as diferenças entre os valores de  $R_{ct}$  em cada potencial é muito menor do que para o eletrodo liso. Isso corrobora com as hipóteses de que o eletrodo lixado tem uma maior área superficial e uma maior porosidade do que o eletrodo liso, o que permite a intercalação de mais íons na superfície e no interior do filme polimérico, facilitando a transferência de carga. Isso faz com que o polipirrol não atinja um estado de saturação tão rápido, e que a sua condutividade e a sua capacidade de

armazenamento de carga continuem aumentando com o aumento do potencial (K; ROUT, 2021).

Também é possível notar que o valor de  $R_{ct}$  é menor para os eletrodos lixados do que para os lisos, em todos os potenciais. Isso confirma o que havia sido discutido na etapa anterior, em que o lixamento do substrato metálico reduziu a resistência de transferência de carga do eletrodo.

Quanto aos elementos capacitivos, o  $Q_{dl}$  representa a capacitância da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, que está relacionada aos fenômenos de intercalação de carga na superfície do eletrodo. A partir dos resultados das TABELA 5 e 6 do gráfico de variação do  $Q_{dl}$  em função do potencial apresentado na FIGURA 15, é possível observar que o valor de  $Q_{dl}$  varia moderadamente em função dos eletrodos lixados quanto para os lisos.

O valor de  $Q_{dl}$  é maior para os eletrodos lixados do que para os lisos, em todos os potenciais. Isso sugere que o lixamento do substrato metálico aumentou a capacitância da dupla camada elétrica do eletrodo, elevando a capacidade de armazenamento de carga na superfície do eletrodo, como era esperado. Isso está associado ao aumento da área e porosidade superficial do filme polimérico, que aumentam a região para a acomodação de íons na superfície do eletrodo, como explorado na etapa anterior em OCP (LASCHUK; EASTON; ZENKINA, 2021; XIE et al., 2020).

Quanto ao comportamento do  $Q_{dl}$  frente ao potencial, pode-se analisar por etapas. No voltamograma, -0,5 V corresponde ao ponto médio da região anódica antes de atingir o pico de corrente associado à oxidação do polipirrol. Esse ponto corresponde ao valor máximo de  $Q_{dl}$  para ambos os eletrodos. Nesse potencial, o polipirrol está iniciando seu processo de oxidação, e conseqüentemente, organizando e acomodando os íons do eletrólito na interface entre o polipirrol e o eletrólito antes de atingir a o pico de oxidação. Esse processo aumenta a quantidade de carga armazenada na superfície do eletrodo e, portanto, a capacitância da dupla camada elétrica. Porém o  $Q_{dl}$  diminui em potenciais mais próximos da oxidação do polímero, o que faz sentido visto que nos momentos em que ocorre a oxidação, o armazenamento de carga no eletrodo é dominado por processos faradaicos (PESQUEIRA et al., 2022b).

O elemento  $Q_{lf}$  representa a capacitância de baixa frequência e está mais associado à inserção de íons no interior da estrutura do filme polimérico. A partir dos resultados da TABELA x, é possível notar que os valores de  $Q_{lf}$  para os dois eletrodos seguem um comportamento e uma grandeza bastante similares ao longo das aplicações de potenciais,

diferindo de maneira mais notável apenas nos potenciais referentes ao primeiro pico de oxidação do PPy no eletrodo lixado. (WANG et al., 2017; WARDAK et al., 2023)

Esse resultado, quando analisado de maneira conjunta aos resultados dos outros elementos, pode indicar que o lixamento promove um aumento da área e porosidade na superfície do eletrodo, mas não afeta de maneira tão significativa o interior do filme polimérico, exceto no pico de oxidação, em que o aumento do  $Q_{dl}$  para o eletrodo lixado é bastante mais significativo do que para o eletrodo liso. Porém, nos demais potenciais, os valores são praticamente os mesmos.

Em conclusão, os resultados do estudo de EIS em diferentes potenciais demonstraram que o lixamento do substrato metálico teve um efeito considerável nas propriedades eletroquímicas do eletrodo de polipirrol. O eletrodo lixado apresentou uma menor resistência em série e uma menor resistência de transferência de carga, uma maior capacitância da dupla camada elétrica e uma maior capacitância de baixa frequência, em comparação com o eletrodo liso.

Esses resultados indicam que o eletrodo lixado tem uma melhor condutividade elétrica, uma maior eficiência na transferência de carga, e uma maior capacidade de armazenamento de carga, tanto na superfície quanto no interior do filme polimérico. Esses resultados são consistentes com os obtidos pela voltametria e pela carga e descarga, que também demonstraram que o eletrodo lixado tem um perfil mais capacitivo e uma corrente mais alta do que o eletrodo liso. Esses resultados sugerem que o lixamento do substrato metálico pode ser uma estratégia eficaz para melhorar o desempenho dos eletrodos de polipirrol para aplicações de armazenamento de energia.

#### 4.5 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE POLIPIRROL SOB AGITAÇÃO MAGNÉTICA

Inicialmente, foi realizado um estudo para comparar o desempenho dos eletrodos sintetizados sob diferentes condições de síntese, sendo elas a síntese padrão sem agitação (SA), sob agitação magnética, (AM) e sob agitação no ultrassom de ponta (US). Nesta comparação, a síntese foi realizada sob a carga de deposição de  $100 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Foram realizadas caracterizações por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos sintetizados. Os voltamogramas foram ajustados na mesma escala para comparação do perfil voltamétrico e da escala de corrente. Os resultados obtidos são apresentados na FIGURA 16.

É evidenciado nas voltametrias cíclicas que a agitação magnética contribuiu mais significativamente para o aumento da corrente e o alargamento das bandas no pico de oxidação. Além disso, a diferença nos perfis, principalmente na região catódica, formados em velocidades de varredura mais altas entre os eletrodos indica que as técnicas resultaram em eletrodos influenciados de diferentes maneiras pela difusão devido ao aparecimento de um segundo pico de redução fortemente evidenciado no eletrodo PPy AM.

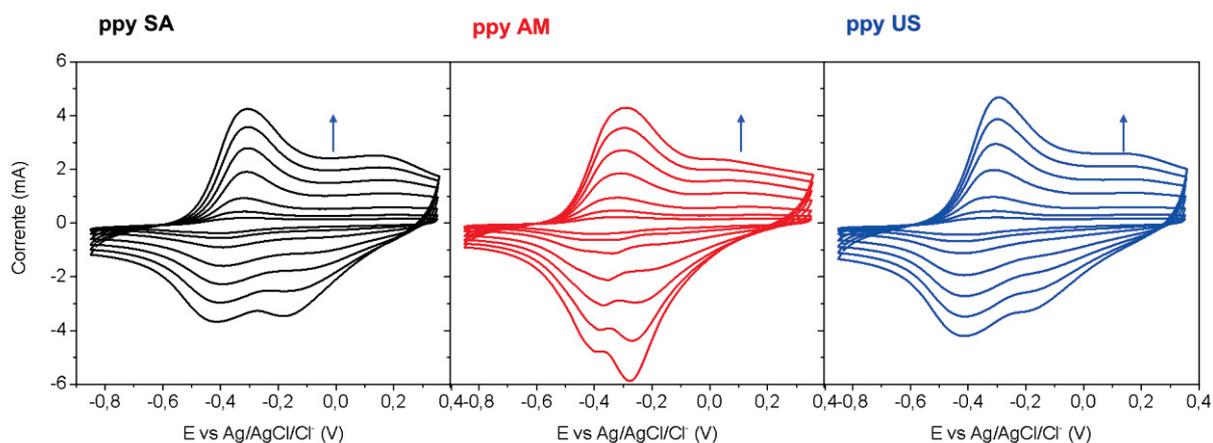


FIGURA 16: Voltamogramas realizados em diferentes velocidades de varredura variando de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  sobre os eletrodos de polipirrol sintetizados com carga de deposição de  $100 \text{ mC cm}^{-2}$  sem agitação (em preto), sob agitação magnética (em vermelho) e sob agitação no ultrassom de ponta (em azul). Fonte: A Autora (2023)

Para confirmação das melhorias apresentadas na voltametria cíclica, os eletrodos foram submetidos a curvas galvanostáticas de carga e descarga sob aplicação de uma corrente de  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (FIGURA 17):

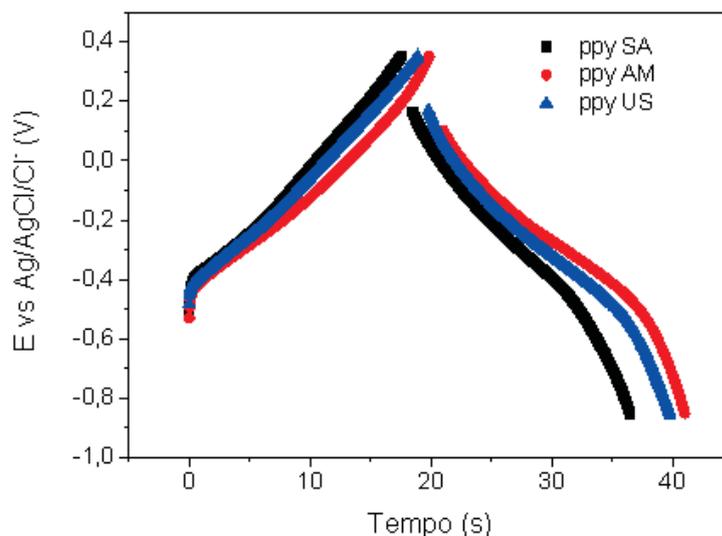


FIGURA 17: Curvas galvanostáticas de carga e descarga sob corrente de  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  dos eletrodos de polipirrol sintetizados com carga de deposição de  $100 \text{ mC cm}^{-2}$  sob diferentes condições de síntese. Fonte: A Autora (2023).

Os resultados apresentados pela GCD confirmam o que foi evidenciado nas VCs, apresentando um maior tempo de carga e descarga para a síntese sob agitação magnética. Esses resultados foram suficientes para descartar a síntese sob o ultrassom de ponta, visto que as dificuldades de montagem do aparato experimental o tornam mais inviável que as demais formas de síntese, além de as melhorias apresentadas por essa metodologia serem menores que a síntese sob agitação magnética, cujo aparato experimental é mais facilitado.

A agitação magnética promove uma maior taxa de transporte de massa no meio de reação, que passa a ser regido por convecção e não somente difusão. A convecção ajuda a dispersar uniformemente os precursores e íons reagentes no meio, resultando em uma distribuição mais homogênea do material na superfície do eletrodo, proporcionando um contato mais eficiente com a superfície do substrato durante a eletrossíntese. Isso permite uma maior acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos e uma maior taxa de reações redox eletroquímicas no polipirrol depositado. Como resultado, os eletrodos sintetizados sob agitação magnética tendem a apresentar uma morfologia mais uniforme e uma maior eficiência de deposição do polímero (IGUCHI; ILEGBUSI, 2013; PAÚROVÁ et al., 2020a; RUOCCO, 2018).

O uso da agitação magnética resultou em uma superfície mais homogênea na deposição do polipirrol. Essa homogeneidade pode ser visualizada a olho nu nos filmes, que aparentam mais lisos e com distribuição mais uniforme. As mudanças da superfície podem ser confirmadas pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura na FIGURA 18:

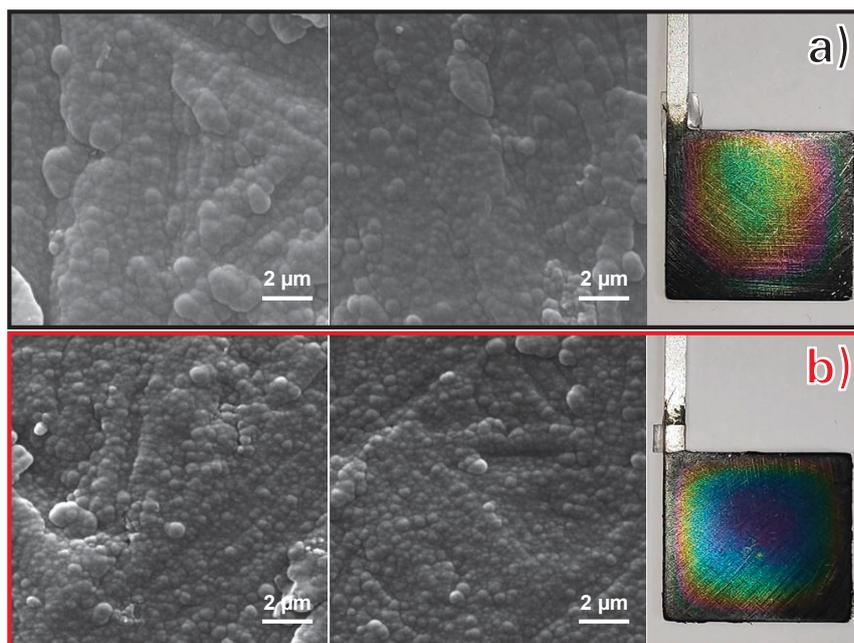


FIGURA 18: à esquerda, imagens por MEV da superfície do eletrodo sintetizado sem agitação (a) e com agitação (b). À direita, fotografia dos respectivos eletrodos. Ambos os eletrodos foram submetidos à carga de deposição de  $100 \text{ mC cm}^{-2}$ . Fonte: A Autora (2023).

As fotografias apresentam um efeito iridescente na superfície do eletrodo em ambos os casos devido à espessura fina dos filmes no centro dos eletrodos. Esse filme fino é semitransparente, de modo que difrata a luz incidente permitindo a observação de diferentes cores. Porém, no caso da agitação magnética, esse efeito iridescente tem característica radialmente uniforme, enquanto no caso dos eletrodos sem agitação, esse efeito tem forma indefinida e centralizada próximo da região superior do eletrodo, gerando um acúmulo de material concentrado na região.

Nas imagens por MEV, que foram realizadas em diferentes regiões do eletrodo, é possível identificar uma diferença mais significativa entre uma região e outra no caso do eletrodo PPy SA, enquanto o eletrodo PPy AM apresenta um padrão muito semelhante nas duas imagens MEV, além de apresentar a formação de estruturas globulares de tamanho reduzido, indicando que a agitação magnética promove uma distribuição consideravelmente mais uniforme do material ao longo da superfície quando comparada ao PPy AS (LO et al., 2020b).

Essas características contribuíram para um aumento da capacitância devido à maior área superficial e a um aumento da estabilidade e reprodutibilidade do eletrodo devido à distribuição mais uniforme do material na superfície. Com os novos resultados, surgiu novamente a possibilidade de se explorar maiores massas de material ativo a partir da

aplicação de maiores cargas de deposição, visto que a dificuldade inicial com relação a isso se dava pelo fato de que, em maiores cargas de deposição, não era observada uma reprodutibilidade satisfatória, causada pela dificuldade de controle das regiões da deposição, além de apresentar uma deposição heterogênea na superfície do eletrodo.

#### 4.5.1 Estudo da Carga de Deposição Associada à Agitação Magnética

Após ser definida uma nova metodologia de síntese utilizando a agitação magnética, buscou-se novamente explorar a deposição eletroquímica do polipirrol em cargas de deposição variadas. Para comparação, as diferentes cargas de deposição foram aplicadas sobre o eletrodo a partir da metodologia padrão, sem agitação, e a partir da nova metodologia, sob agitação magnética. Enquanto a primeira metodologia tem o transporte de massa controlado por difusão, a nova metodologia é controlada por convecção. Assim, os eletrodos foram identificados a partir da carga de deposição utilizada, em  $\text{mC cm}^{-2}$ , e do seu mecanismo de transporte de massa (dif e conv). Os voltamogramas correspondentes à varredura a  $40 \text{ mV s}^{-1}$  são representados de forma comparativa na FIGURA 19:

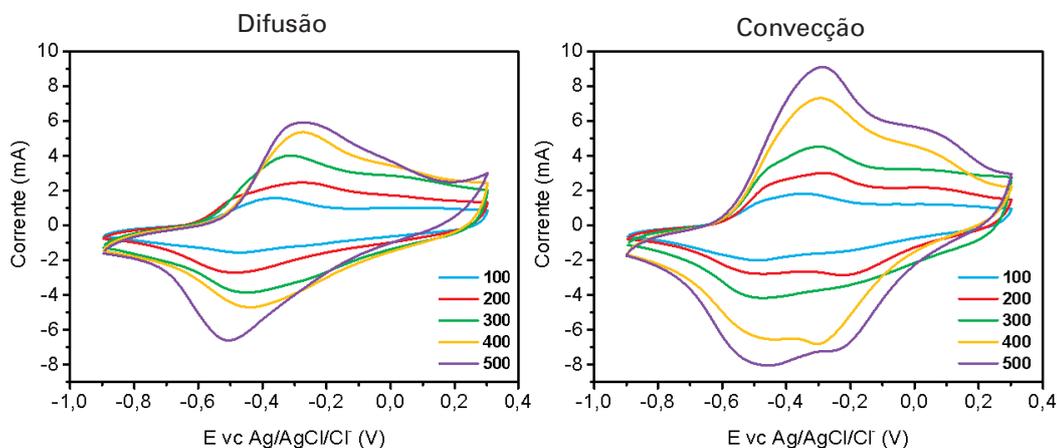


FIGURA 19: Voltamogramas feitos a  $40 \text{ mV/s}$  comparando diferentes cargas de deposição ( $\text{mC cm}^{-2}$ ), à esquerda representando os eletrodos sintetizados sem agitação e à direita com agitação. Na legenda, os números representam a carga de deposição utilizada nas sínteses. Fonte: A Autora (2023).

Ao observar os voltamogramas, fica claro que os eletrodos sintetizados por convecção apresentam um aumento significativo na corrente, além de apresentarem dois picos redox, enquanto os eletrodos sintetizados por difusão apresentam apenas um pico redox nessa velocidade de varredura. Esse aumento na corrente, o aparecimento de um segundo pico e o alargamento dos voltamogramas são evidências de que a convecção está

promovendo uma melhor distribuição do polímero na superfície do eletrodo mesmo para maiores cargas de deposição.

O segundo pico recorrente nas voltametrias realizadas sobre os eletrodos de polipirrol sintetizados em convecção pode estar relacionado à maior exposição de sítios ativos presentes na estrutura do filme depositado, que ao ser distribuído de maneira mais homogênea, permite que haja uma maior intercalação de carga na superfície do eletrodo (SEEBER; ZANARDI; INZELT, 2016).

Novamente, os voltamogramas correspondentes aos eletrodos sintetizados por convecção apresentam uma maior contribuição no segundo pico redox mesmo em uma velocidade de varredura relativamente baixa ( $40 \text{ mV s}^{-1}$ ). A contribuição no aumento da corrente como um todo se torna maior conforme a carga de deposição é aumentada. Essa tendência também aparece nas curvas de carga e descarga.

As curvas GCD na FIGURA 20 apontam para um aumento da capacitância para todas as cargas de deposição ao realizar a síntese por convecção, e a partir do gráfico da variação da capacitância em função do aumento da carga de deposição, fica evidente que a convecção contribui de maneira positiva para aperfeiçoar as características dos eletrodos. A capacitância específica foi calculada a partir da Equação (1) com densidade de corrente  $j$  normalizada por área:

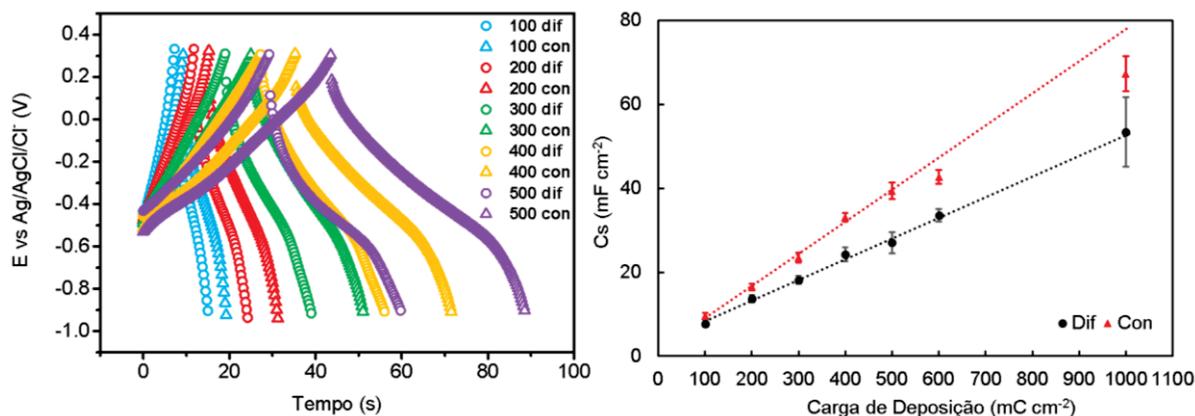


FIGURA 20: À esquerda, curvas GCD, com aplicação de corrente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , dos eletrodos sintetizados por difusão (dif) e convecção (conv) em diferentes cargas de deposição. À direita, demonstração da tendência de aumento da capacitância em função do aumento da carga de deposição. Fonte: A Autora (2023).

Esse efeito é mais pronunciado para maiores cargas de deposição devido à maior quantidade de material depositado na superfície. Maiores cargas de deposição em eletrodos sintetizados por difusão criam núcleos de crescimento do polipirrol, enquanto a síntese realizada em convecção impede que esses núcleos de crescimento se concentrem em

regiões fixas, promovendo uma maior distribuição do material como apontado anteriormente, de modo que maiores quantidades de material acabam sendo mais influenciadas do que o caso dos filmes finos (formados nas menores cargas de deposição) (JAYAMURGAN et al., 2013).

Pelo gráfico que apresenta a tendência da capacitância, é possível concluir que, no caso dos eletrodos sintetizados em convecção, a carga de deposição de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$  apresentou o rendimento máximo em função da quantidade de material depositado, visto que acima desse valor, a capacitância apresenta valores abaixo do previsto pela tendência inicial, apresentando um limite. Assim, considera-se que a síntese ideal para obtenção de um eletrodo com máxima capacitância específica e máximo rendimento capacitivo corresponde ao eletrodo mencionado.

A caracterização dos eletrodos de polipirrol sintetizados em diferentes condições ganha uma nova perspectiva com a utilização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A partir da MEV, é possível visualizar mais detalhadamente a morfologia e a distribuição do polipirrol depositado nos eletrodos. As imagens obtidas revelam diferenças significativas entre os eletrodos sintetizados em agitação magnética e os eletrodos sintetizados sem agitação a partir da observação da superfície dos eletrodos com uma alta carga de deposição ( $1000 \text{ mC cm}^{-2}$ ) apresentado na FIGURA 21.

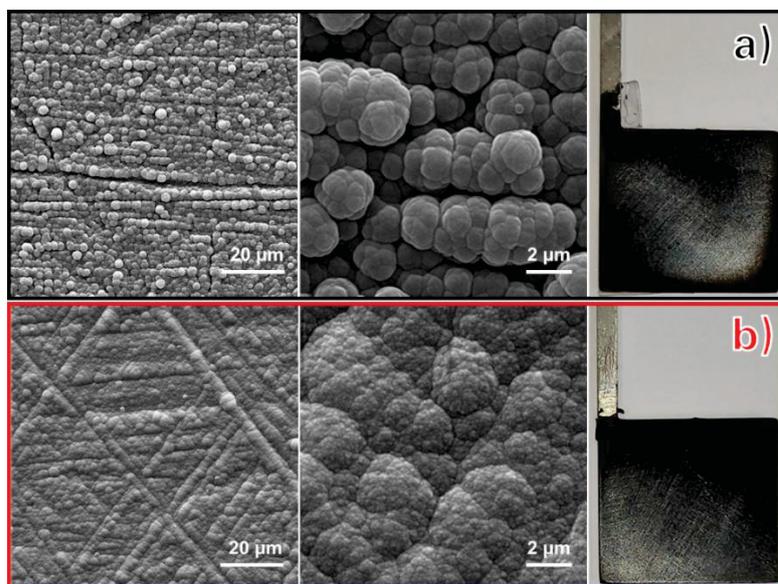


FIGURA 21: à esquerda, imagens por MEV da superfície do eletrodo sintetizado com carga de  $1000 \text{ mC cm}^{-2}$  sem agitação (a) e com agitação (b). As micrografias têm ampliação de 3 kx nas imagens da extremidade esquerda e ampliação de 25 kx nas imagens do centro. À direita, fotografia dos respectivos eletrodos. Fonte: A Autora (2023).

Os eletrodos sintetizados em agitação exibem uma morfologia mais homogênea e uma distribuição mais uniforme do polipirrol depositado em toda a superfície do eletrodo. Por outro lado, os eletrodos sintetizados sem agitação apresentam regiões com maior aglomeração de material e uma morfologia mais heterogênea. Essas observações corroboram com os resultados das curvas GCD, em que os eletrodos sintetizados em agitação apresentaram maior capacitância e tempo de carga e descarga em comparação aos eletrodos sintetizados sem agitação. A MEV fornece evidências visuais que fortalecem a correlação entre a morfologia dos eletrodos e suas propriedades eletroquímicas, destacando o papel crucial da agitação na obtenção de eletrodos com melhor desempenho capacitivo.

A micrografia de varredura eletrônica de baixa ampliação (MAG de 3 kx) revelou, no eletrodo de  $1000 \text{ mC cm}^{-2}$  sintetizado apenas por difusão, a formação de aglomerados globulares na proximidade das regiões na qual ocorreu o lixamento do eletrodo, em que existem sítios de nucleação propícios para a ancoragem do polímero. Esses aglomerados apresentaram uma morfologia de relevo acentuado em relação ao fundo da imagem, resultando em contraste significativo (PIÑA-BELTRÁN et al., 2022; SYUGAEV; MARATKANOVA; SMIRNOV, 2018).

Sob uma ampliação maior (MAG de 25 kx), os aglomerados arredondados revelaram-se como estruturas irregulares, semelhantes a aglomerados com forma de couve-flor, indicando a formação de núcleos de crescimento do polipirrol que se coalescem em aglomerados globulares. Essa morfologia é típica da síntese controlada por difusão, em que o crescimento ocorre de forma mais concentrada em regiões específicas (ADVINCULA; MAQUILING, 2021).

Para os eletrodos sintetizados por meio da convecção, a agitação no meio de síntese pode proporcionar uma melhor mistura de reagentes e espécies envolvidas na reação eletroquímica. Essa agitação pode ajudar a distribuir os componentes uniformemente sobre a superfície do eletrodo, evitando a concentração localizada de espécies e, conseqüentemente, a formação de aglomerados globulares maiores. A convecção promove a renovação constante da solução eletrolítica próxima ao eletrodo, evitando a acumulação de espécies químicas e prevenindo a formação de núcleos de crescimento em regiões específicas

Na ampliação de 25 kx, foi notada a formação de aglomerados nanoestruturados, com características de auto-organização em escalas nanométricas. Essa organização pode ser atribuída aos processos de nucleação e crescimento do polipirrol a uma alta taxa de reação causada pela convecção. A nucleação refere-se ao processo inicial em que os

monômeros ou íons se agrupam para formar núcleos de crescimento do polímero. Em meio de convecção, a nucleação é facilitada pela rápida troca de espécies na superfície do eletrodo, permitindo a formação de vários núcleos de crescimento em diferentes regiões da superfície (PAÚROVÁ et al., 2020b; PUERRES; ORTIZ; CORTÉS, 2021).

Um estudo abrangente e conclusivo da morfologia dos eletrodos de filmes de polímeros condutores requer uma investigação mais detalhada e aprofundada, incorporando técnicas analíticas avançadas, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de alta resolução. A utilização de MEV de alta resolução permitirá a obtenção de imagens de maior qualidade, possibilitando uma análise mais precisa das estruturas formadas na superfície dos eletrodos. Com esse estudo, foi possível compreender como os mecanismos de transporte de massa desempenham um papel crucial na morfologia e desempenho eletroquímico dos filmes de polímeros condutores.

O estudo evidenciou que a agitação magnética durante a síntese de eletrodos de polipirrol promove uma distribuição mais homogênea dos componentes na solução, favorecendo o transporte convectivo dos íons até a superfície do eletrodo. Isso resulta em uma formação mais uniforme e contínua do filme condutor em comparação com a síntese sem agitação, que resulta em núcleos de crescimento localizados. Os eletrodos sintetizados sob agitação apresentaram maior capacitância específica e dois picos redox mais pronunciados nas curvas de voltametria cíclica, indicando maior reversibilidade das reações eletroquímicas.

A agitação também promoveu um aumento mais significativo da capacitância específica com o aumento da carga de deposição, atribuído à maior dispersão dos materiais ativos na superfície dos eletrodos. Conclui-se que a convecção tem papel fundamental na morfologia eletroquímica dos eletrodos, sendo a síntese em agitação uma abordagem promissora para aprimorar o desempenho de filmes de polímeros condutores em dispositivos eletroquímicos. No entanto, estudos mais aprofundados com técnicas analíticas avançadas são recomendados para compreender melhor os mecanismos envolvidos na dopagem eletroquímica e na morfologia desses eletrodos.

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO EM CÉLULA DE DOIS ELETRODOS

Em uma célula de 3 eletrodos, o potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho (WE) e o eletrodo de referência (RE), e a corrente é medida entre o contra eletrodo (CE) e o WE. Esse método é mais utilizado quando o objetivo é estudar as propriedades de um

eletrodo individual, como foi feito nas etapas anteriores até então, em que todos os processos são realizados em função do eletrodo de referência cujo potencial é fixo (YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

Essa configuração permite estudar propriedades como a capacitância, a resistência, a estabilidade do material ativo, mas não leva em conta os efeitos da resistência interna do dispositivo, da distribuição de potencial entre os eletrodos etc. A célula de 2 eletrodos permite avaliar o desempenho global do dispositivo, como a densidade de energia, a densidade de potência, a eficiência etc., mas não permite separar as contribuições e os fenômenos individuais de cada eletrodo (ELERI; LOU; YU, 2022).

Nesse caso, os eletrodos são divididos em dois terminais, um positivo e um negativo, de modo que tanto o potencial quanto a corrente elétrica são medidos e aplicados em função um do outro. Assim, em um supercapacitor simétrico, tudo o que ocorre no terminal positivo, irá ocorrer de maneira proporcionalmente inversa no terminal negativo, e vice-versa.

Essa polarização ocorre quando um potencial é aplicado entre os eletrodos do supercapacitor. O eletrodo polarizado positivamente se torna o ânodo, em que ocorre a oxidação, e o eletrodo polarizado negativamente se torna o cátodo, no qual ocorre a redução. Os íons do eletrólito se movem em direção aos eletrodos, formando as duplas camadas elétricas e/ou participando das reações responsáveis pela pseudocapacitância. A corrente elétrica é o fluxo de elétrons que sai do ânodo para o cátodo, passando por um circuito externo. A energia é armazenada nas duplas camadas elétricas ou nas reações de pseudocapacitância, formando o processo de carga do dispositivo (ELERI; LOU; YU, 2022; KUMAR et al., 2022; SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

Quando o potencial é removido, os eletrodos se despolarizam, ou seja, perdem as cargas. O eletrodo que antes era positivo se torna o cátodo, e o eletrodo que antes era negativo se torna o ânodo. Os íons do eletrólito se movem em sentido contrário aos eletrodos, desfazendo as duplas camadas elétricas ou revertendo as reações de pseudocapacitância. A corrente elétrica é o fluxo de elétrons que sai do cátodo para ânodo, passando por um circuito externo. A energia é liberada das duplas camadas elétricas ou das reações de pseudocapacitância, formando o processo de descarga (CHATTERJEE; NANDI, 2021).

Portanto, a célula de 2 eletrodos é mais adequada para caracterizar um supercapacitor, visto que representa melhor as condições reais de operação de um

dispositivo de armazenamento de energia. As duas situações estão representadas na FIGURA 22.

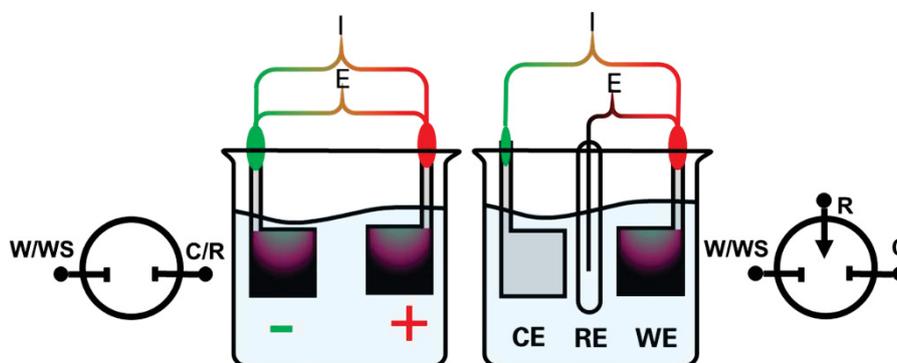


FIGURA 22: Representação esquemática de uma célula de 2 eletrodos (à esquerda) e 3 eletrodos (a direita). Fonte: A Autora (2023).

A principal diferença entre uma célula de 3 eletrodos e uma célula de 2 eletrodos é que a primeira mede apenas um eletrodo individual, enquanto a segunda mede o conjunto dos dois eletrodos. Portanto, a informação obtida pela célula de 3 eletrodos é *ex situ* e não reflete necessariamente a situação real. A informação obtida pela célula de 2 eletrodos é *in situ* ou próxima das condições reais, porém não traz informações específicas que permitam desvincular os processos que ocorrem separadamente em cada eletrodo (KIM et al., 2015).

No potenciostato, a configuração física para o modo de dois eletrodos terá os cabos de corrente e de detecção conectados juntos, assim o trabalho (W) e sensor de trabalho (WS) são conectados a um eletrodo, que é definido arbitrariamente como terminal positivo, e os cabos de referência (R) e contra (C) são conectados a um segundo eletrodo, com polaridade oposta ao primeiro. O diagrama que representa essa configuração pode ser visualizado à esquerda na FIGURA 22.

#### 4.6.1 Célula Assimétrica de 2 Eletrodos

Para trazer uma abordagem mais gradual dessa transição de uma célula de 3 eletrodos para uma de 2 eletrodos, utilizando o invólucro impresso em 3D, foram realizadas voltametrias cíclicas entre o eletrodo de polipirrol e o aço sem material ativo, invertendo-se o potencial da voltametria na inversão de polos (FIGURA 23). Essa configuração representa uma célula assimétrica, e a varredura foi executada na janela

de potencial que abrange completamente os processos faradaicos do polipirrol, identificada como 0 a 1,7 V).

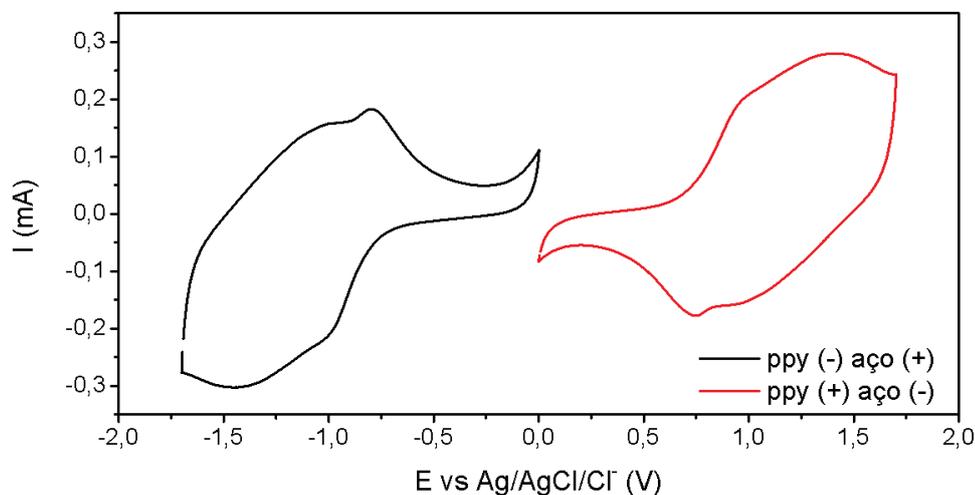


FIGURA 23: Voltamogramas (40 mV s) das varreduras sobre os supercapacitores assimétricos com 1 eletrodo de aço e 1 de polipirrol. O voltamograma em preto representa uma configuração em que o polipirrol é conectado ao CE/RE (-) e o aço é conectado ao WE (+). Em vermelho, o polipirrol é conectado ao WE (+) e o aço é conectado ao CE/RE. Fonte: A Autora (2023).

Em uma célula de 2 eletrodos, o potencial é aplicado entre os dois eletrodos, e a corrente é medida entre eles. O eletrodo que está conectado ao WE (+) é o que tem o potencial controlado pelo potenciostato, e o eletrodo que está conectado ao CE/RE (-) é o que tem o potencial arbitrário. O sentido da corrente depende da polaridade do potencial aplicado e da direção do fluxo de elétrons entre os eletrodos.

No caso de uma célula assimétrica entre aço e PPy, cada eletrodo apresenta potenciais de oxidação e redução diferentes um do outro. O polipirrol é um polímero condutor que apresenta pseudocapacitância, ou seja, reações redox reversíveis na superfície do eletrodo que aumentam a capacidade de armazenamento de carga. O aço, por outro lado, é um metal que apresenta capacitância eletrostática, ou seja, o armazenamento de carga se dá pela separação de cargas na dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito.

O voltamograma em vermelho representa uma configuração em que o PPy está conectado ao WE, enquanto o aço está conectado ao CE e RE. Neste caso, o potencial é medido em relação ao aço, que é considerado o ponto arbitrário. A oxidação do PPy ocorre em um potencial positivo em relação ao aço, momento no qual o polímero perde elétrons para o metal. A redução do PPy ocorre em um potencial negativo em relação ao aço, no

qual o polímero ganha elétrons do metal (CHODANKAR et al., 2020; HUANG; YUAN; CHEN, 2021).

No entanto, como o aço tem uma janela de potencial mais estreita que o PPy, ele também sofre reações redox quando o potencial aplicado ultrapassa seus limites. A oxidação do aço ocorre em um potencial positivo em relação ao PPy, em que o metal perde elétrons para o polímero. A redução do aço ocorre em um potencial negativo em relação ao PPy, em que o metal ganha elétrons do polímero. Isso explica por que ambos os processos apareceram em um potencial positivo, visto que a oxidação do PPy ocorreu junto com a redução do aço, e a redução do PPy ocorreu junto com a oxidação do aço (LI et al., 2021).

Quando o potencial é invertido, juntamente com a configuração de célula, sendo feito em uma faixa negativa ao invés de positiva, o que ocorre é uma inversão do sentido da corrente e do fluxo de elétrons entre os eletrodos. Isso faz com que o voltamograma fique de “cabeça pra baixo”, ou seja, a corrente positiva se torna negativa, e a corrente negativa se torna positiva. Isso não altera a natureza das reações redox, mas apenas a sua direção. A oxidação continua ocorrendo no ânodo, e a redução continua ocorrendo no cátodo, mas o ânodo e o cátodo trocam de lugar.

Para comparação, na FIGURA 31 no Anexo I é possível analisar as mesmas configurações de células analisadas a partir de um potencial simétrico, de -1,7 V até +1,7 V comparativamente aos perfis apresentados aqui, partindo do potencial 0. Assim, é demonstrado que os fenômenos de interesse associados ao PPy ocorrem nas faixas selecionadas, sem inversão do potencial.

#### 4.6.2 Célula Simétrica de 2 Eletrodos

Estabelecidos esses conceitos, torna-se mais intuitivo analisar uma situação envolvendo uma célula de 2 eletrodos simétricos com o polipirrol, de modo a representar o protótipo proposto. Assim, a VC foi executada sobre o dispositivo simétrico na janela de potencial parcial apresentada anteriormente (0 a -1,7 V e 0 a +1,7 V), e a janela definida como total, sendo o somatório das anteriores (-1,7 V a +1,7 V) cujos processos redox podem ser observados. Os resultados são apresentados no voltamograma a seguir, realizada a uma taxa de varredura de  $40 \text{ mV s}^{-1}$  (FIGURA 24):

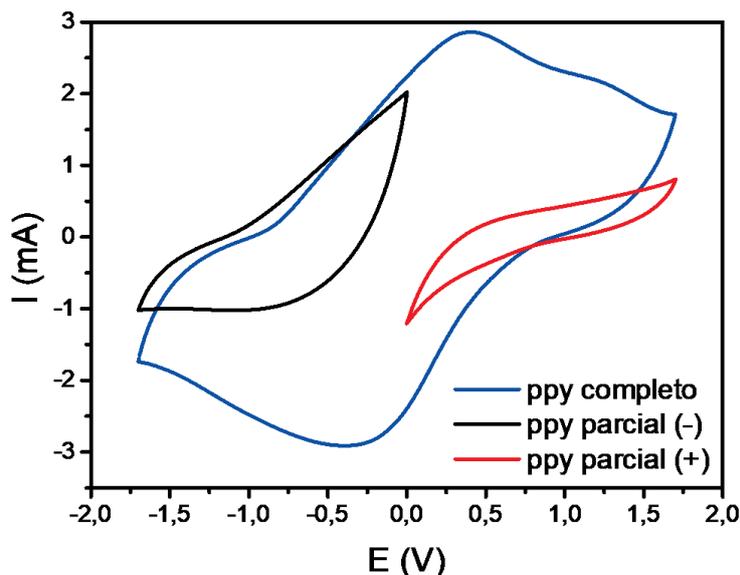


FIGURA 24: Voltamograma ( $40 \text{ mV s}^{-1}$ ) realizado na célula de 2 eletrodos simétrica a  $40 \text{ mV s}^{-1}$  em diferentes janelas de potencial. Fonte: A Autora (2023).

Ao realizar as voltametrias parciais, não foi possível identificar os picos de oxidação e redução do polipirrol. Para abranger todos os processos redox de interesse, foi necessário expandir a janela de potencial. Os voltamogramas indicam que, no caso da célula simétrica, é necessário um potencial também simétrico (com relação ao 0) para que os processos redox ocorram.

No caso da célula simétrica, a faixa de potencial é determinada por ambos os eletrodos de maneira equivalente. Enquanto o potencial é varrido no sentido positivo, o pico observado na região anódica em potenciais positivos corresponde à oxidação do PPy no eletrodo conectado ao WE (ânodo), e à redução do PPy no eletrodo conectado ao CE/RE (cátodo), de maneira simultânea. Quando o sentido da varredura se inverte, o pico é observado na região catódica, e em potenciais negativos, e corresponde dessa vez à oxidação do eletrodo conectado ao CE/RE, que passa a ser o ânodo, e à redução do eletrodo conectado ao WE, que passa a ser o cátodo.

Quando a voltametria é realizada nas janelas parciais, a diferença de potencial aplicada entre os terminais do supercapacitor não é suficiente para observar os processos de oxidação e redução, e, portanto, não promove a reversibilidade dos processos redox. A FIGURA 32 no Anexo I demonstra isso, ao plotar os primeiros ciclos da janela parcial do dispositivo simétrico, em potenciais positivos. No primeiro ciclo é possível observar um pico na região anódica, mas sem pico na região catódica, até que eventualmente o perfil voltamétrico se torna retangular.

Portanto, foi possível concluir que, para que seja possível visualizar os picos em potenciais positivos, este potencial precisa ser alto o suficiente para oxidar o eletrodo conectado ao WE, enquanto promove a redução no eletrodo conectado ao CE/RE, e para fechar esse ciclo, o inverso também precisa ocorrer, promovendo assim a ciclicidade das reações de oxirredução em ambos os eletrodos.

Analisando a variação do potencial com inversão de polaridade, alguns fatores precisam ser retomados e levados em consideração. Ao sair do potencial 0 para um potencial positivo, o potencial está aumentando no eletrodo WE e diminuindo proporcionalmente no eletrodo CE, e na varredura no sentido oposto, ao atravessar o 0 para potenciais negativos, o potencial está sendo aumentado no eletrodo CE e decrescido no eletrodo WE, e, assim, os fenômenos redox precisam ser visualizados a partir de uma perspectiva diferente da habitual.

Em resumo, na região anódica em potenciais positivos, o pico corresponde à oxidação do eletrodo no WE, e à redução no eletrodo no CE/RE. Na região catódica, em potenciais negativos, o pico corresponde à redução do eletrodo conectado ao WE e à oxidação no eletrodo CE. Um diagrama que facilita a compreensão desses parâmetros é apresentado na FIGURA 33 no Anexo I. Um dos fatores que sustenta essas afirmações foi baseado na comparação com os primeiros ciclos voltamétricos aplicados ao dispositivo simétrico, apresentado na FIGURA 25.

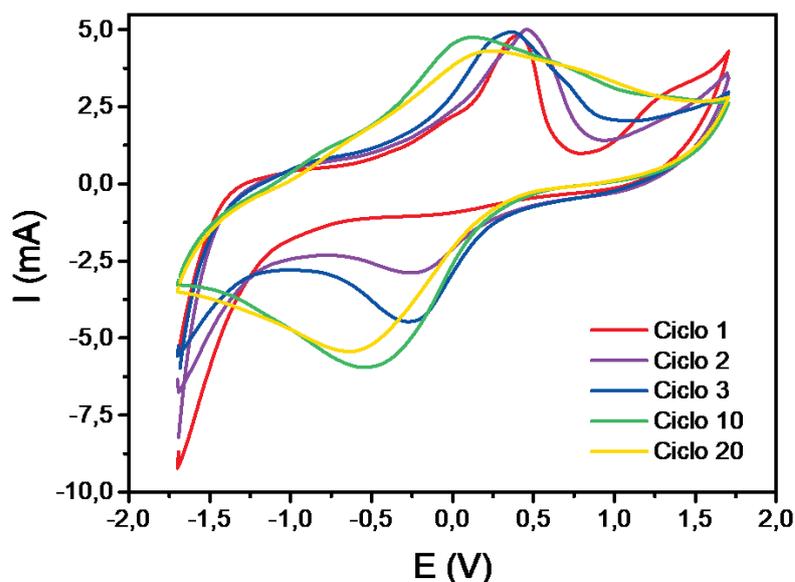


FIGURA 25: Diferentes ciclos da VC ( $40 \text{ mV s}^{-1}$ ) demonstrando a diferença em cada um dos perfis ao longo das varreduras realizadas. Fonte: A Autora (2023).

Observa-se que no primeiro ciclo, em vermelho, há um pico pronunciado na região anódica, em torno de +0,5 V, correspondente à oxidação do eletrodo conectado ao WE, mas ainda sem a redução do eletrodo conectado ao CE, visto que ele já está em seu estado reduzido. Nessa etapa, a estrutura do polipirrol adquire cargas positivas deslocalizadas devido à oxidação, e então expela para o eletrólito os cátions do dopante SDBS para promover a neutralidade de carga. Enquanto isso, o eletrodo conectado ao CE precisa adsorver cátions do eletrólito para contrabalancear os íons devido à polarização oposta.

O ânion DBS<sup>-</sup> não é removido da matriz polimérica devido ao seu grande volume. Em vez disso, cátions são incorporados ao polímero para manter a neutralidade de carga. Isso resulta em uma expansão do polipirrol na redução e uma contração na oxidação (ALVARENGA et al., 2020).

Na varredura reversa, há um indício muito suave de pico na região catódica. Nessa etapa, o PPy no WE reduz, reincorporando cátions em sua estrutura, enquanto o PPy no CE libera os cátions para o eletrólito, se tornando neutro. O PPy no CE também sofre uma oxidação, mas que é limitada cineticamente pelos processos de adsorção e dessorção de íons que acontecem simultaneamente e inversamente nos dois eletrodos, mas de forma menos favorável (KHAN; MAJID; RAZA, 2020).

Esses processos são opostos aos que ocorrem na varredura direta, mas são menos intensos e rápidos, devido à resistência à transferência de carga e de massa na interface eletrodo/eletrólito. Isso resulta em uma baixa corrente de redução e uma grande diferença entre os potenciais de pico de oxidação e redução (K; ROUT, 2021).

A partir do segundo ciclo, o pico na região catódica (oxidação do CE e redução do WE) torna-se aos poucos mais evidente e simétrico ao pico na região anódica (oxidação do WE e redução do CE), indicando que o processo de intercalação e desintercalação dos cátions Na<sup>+</sup> na matriz de PPy se torna mais eficiente e reversível. Isso pode ser explicado pela modificação da estrutura e da morfologia do PPy durante os ciclos de potencial, que podem aumentar a área superficial, a porosidade e a condutividade do filme. Essas mudanças podem facilitar a difusão e a migração dos íons na matriz de PPy, bem como a transferência de elétrons entre o eletrodo e o polímero. Além disso, a repetição dos ciclos de potencial pode melhorar a adesão do filme de PPy ao substrato, aumentando assim a estabilidade do supercapacitor (LIU; BEZERRA; CHO, 2009; PORCHER et al., 2016).

Outra explicação possível para o aumento da eficiência e reversibilidade do processo de intercalação e desintercalação dos cátions Na<sup>+</sup> na matriz de PPy a partir do segundo ciclo é a ocorrência de uma reestruturação conformacional do polímero durante os ciclos

de potencial. Essa reestruturação pode envolver a formação de defeitos, lacunas e ligações cruzadas na cadeia de PPy, que podem alterar as propriedades eletrônicas e estruturais do filme. Essas mudanças podem favorecer a difusão e a migração dos íons Na<sup>+</sup> na matriz de PPy, bem como a transferência de elétrons entre o eletrodo e o polímero (ELGRISHI et al., 2017; PORCHER et al., 2016; RASOULI; NAJI; GHASEM HOSSEINI, 2017).

Além disso, a reestruturação conformacional pode modificar a orientação e a distribuição dos grupos dopantes (DBS<sup>-</sup>) na matriz de PPy, que podem influenciar na estabilidade e na capacidade do polímero.

Portanto, ao longo dessa varredura considera-se que, no momento em que o potencial passa de negativo para positivo ou vice-versa, ocorre uma inversão na polaridade dos eletrodos e os processos passam a se repetir de maneira oposta ao que ocorria anteriormente. Uma situação tradicional envolvendo corrente contínua em uma célula de 2 eletrodos, por convenção, parte do 0 V. Porém, como observado, essa inversão foi necessária para que os processos redox pudessem ser observados, representados pelos picos, em que os processos redox acontecem inversamente em cada eletrodo de maneira simultânea (enquanto um eletrodo oxida, o outro reduz) (MATHIS et al., 2019).

Deve-se considerar que as janelas “parciais” na FIGURA 24 foram realizadas após a varredura da janela total, que inclui inversão da polaridade da célula. Esse processo pode ter afetado significativamente o material presente nos eletrodos devido aos possíveis processos de reorganização de sítios ativos no polímero, fazendo com que as respectivas janelas parciais para potenciais negativos e positivos não fossem simétricas. Assim, em termos de dispositivo, considera-se que a janela de potencial do supercapacitor é de 1,7 V.

Esses resultados são utilizados para contribuir com a compreensão do funcionamento de uma célula de 2 eletrodos quando comparada aos resultados obtidos em uma célula de 3 eletrodos e, portanto, foram testados de maneira não tradicional, com o objetivo de observar os processos redox. Além disso, apesar de não tradicional, esse tipo de caracterização pode ser relevante para aplicações que envolvam inversão da polaridade do dispositivo ao longo do seu uso, como é o caso da utilização de sistemas em corrente alternada. Portanto, essa janela de potencial em que ocorre a inversão da polaridade foi utilizada para as caracterizações subsequentes e quantificações realizadas sobre o dispositivo (KESKINEN et al., 2015).

#### 4.7 COMPARAÇÃO ENTRE DISPOSITIVO COM 2/4/6 ELETRODOS EM PARALELO

Para as caracterizações dos dispositivos de modo a comparar a utilização de 2, 4 e 6 eletrodos, o dispositivo foi montado de acordo com o que foi indicado no item 3.7.5 e apresentado na FIGURA 7.a) com os eletrodos escolhidos na etapa anterior.

A associação de 4 ou 6 eletrodos alternados entre positivo e negativo em um mesmo dispositivo visa aumentar a capacitância total do supercapacitor uma vez que leva à formação de 3 ou 5 capacitores, respectivamente. Nessas conFIGURAções, ocorre a formação capacitores individuais entre as faces adjacentes. O primeiro capacitor é estabelecido entre o primeiro e segundo eletrodos, o segundo por sua vez é estabelecido entre o segundo e terceiro, e assim por diante, como demonstrado na FIGURA 26.

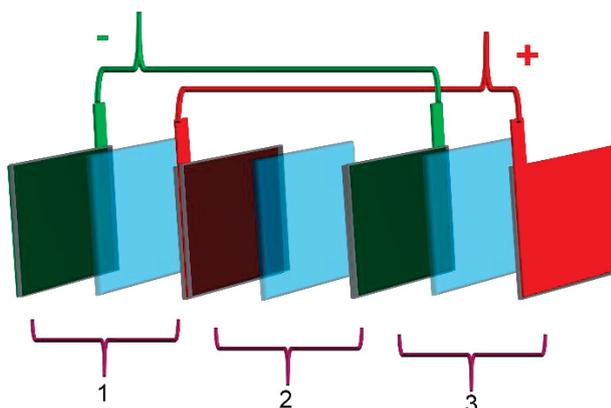


FIGURA 26: Esquematização da associação em paralelo de 4 eletrodos, no qual os dois eletrodos centrais possuem deposição de material eletroativo em ambos os lados. Fonte: A Autora (2023)

Essa conFIGURAção visa otimizar a capacidade total de armazenamento de carga elétrica nos supercapacitores por meio da associação de múltiplos capacitores em paralelo, visto que leva a um aumento na corrente diretamente proporcional à quantidade de capacitores estabelecidos.

Uma associação efetiva de 3 ou 5 supercapacitores em paralelo deve ser evidenciada por um aumento de 3 ou 5 vezes na corrente elétrica e na capacitância. O aumento da corrente pode ser observado na voltametria cíclica a partir da janela de corrente ao longo do ciclo, enquanto o aumento da capacitância deve ser evidenciado nas curvas GCD por um aumento proporcional no tempo de descarga (ARULEPP et al., 2006;

BISPO-FONSECA et al., 1999). Após a realização da montagem dos dispositivos, a conexão entre eles e o potenciostato foi feita da forma como é visualizado na FIGURA 27:



FIGURA 27: Fotografia do invólucro impresso em 3D contendo os eletrodos de aço realizando contato elétrico em paralelo com os terminais do potenciostato. Fonte: A Autora (2023)

Após a montagem dessa célula, os terminais de cada polaridade foram unidos e conectados ao potenciostato de acordo com a configuração de 2 eletrodos indicada no item 4.6. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

#### 4.7.1 Voltametria Cíclica para 2/4/6 Eletrodos em Paralelo

Os resultados apresentados pela voltametria cíclica na FIGURA 28 destacam as diferenças entre os perfis voltamétricos para as associações em paralelo através do aumento da corrente e alargamento das bandas provenientes dos picos redox. O aumento da corrente é previsto pela relação  $C_{total} = C_1 + C_2 + \dots + C_n$ .

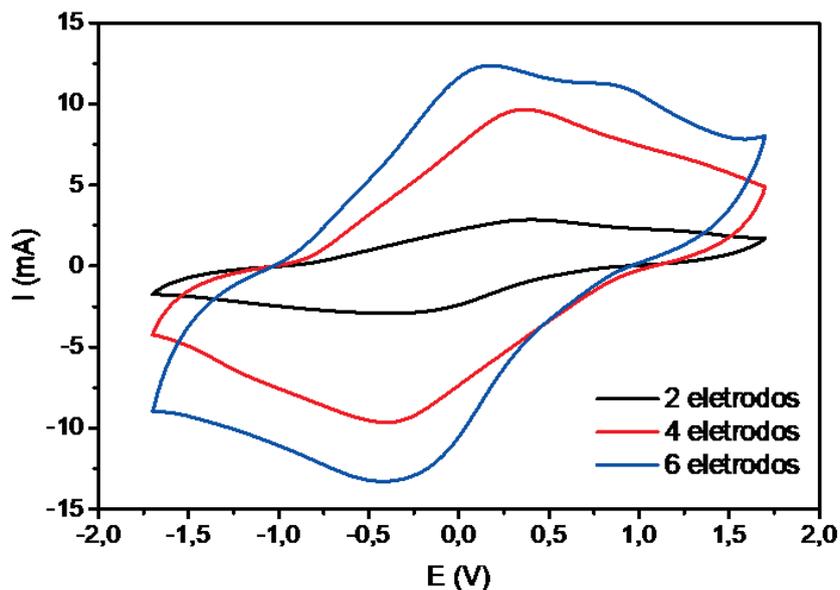


FIGURA 28: Voltamogramas realizados a 40 mV s<sup>-1</sup> para as associações de 2/4/6 eletrodos em paralelo.  
Fonte: A Autora (2023).

Esse aumento é proporcional à quantidade de eletrodos em cada associação, porém é reduzido com relação à quantidade total de material, visto que nas associações múltiplas, os eletrodos que não estão nas extremidades apresentam deposição do filme em ambas as faces. Portanto, a perda na corrente total pode estar relacionada às perdas ocasionadas pelo aumento da resistência de contato e aumento da resistência do dispositivo. É necessário avaliar também as curvas de carga e descarga para se obter informações mais confiáveis.

#### 4.7.2 Curvas Galvanostáticas de Carga e Descarga para 2/4/6 Eletrodos em Paralelo

As curvas GCD da FIGURA 29 foram realizadas na mesma janela de potencial utilizada na VC. A curva de carga e descarga dos dispositivos montados foi realizada aplicando uma mesma corrente a cada um dos dispositivos em função do volume do supercapacitor de 4 eletrodos (4,62 cm<sup>3</sup>), de modo que os perfis servissem para avaliar o dispositivo como um todo e não somente o material. Assim, a corrente absoluta aplicada a cada um deles foi de 2,31 mA.

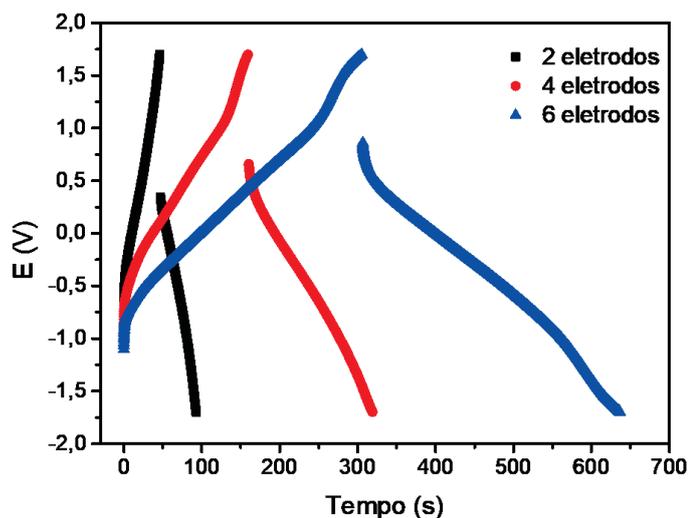


FIGURA 29: Curvas de carga e descarga com corrente de 2,31 mA realizada sobre os dispositivos da associação em paralelo de 2/4/6 eletrodos. Fonte: A Autora (2023).

As diferenças entre o desempenho de cada dispositivo são notáveis tanto pelo aumento no tempo de carga e descarga, quanto pela diminuição da queda ôhmica, que diminuiu devido à maior área total disponível para a ocorrência de processos redox. O tempo de descarga do dispositivo com 2 eletrodos foi de aproximadamente 45,6 segundos, enquanto o dispositivo com 4 eletrodos foi de 158 segundos e o de 6 eletrodos foi de 330 segundos. Houve, portanto, um aumento na capacitância de cerca de 3,5 vezes para o dispositivo com 4 eletrodos, e de 7,25 vezes para o dispositivo de 6 eletrodos quando comparados ao dispositivo comum de 2 eletrodos. Era esperado um aumento de até de 3 vezes e 5 vezes, respectivamente, como foi discutido anteriormente. Portanto, os resultados acima do esperado indicam que as configurações realizadas promovem um adicional na capacitância além de somente a mera associação em paralelo (BROUSSE et al., 2007; KAIPANNAN; MARAPPAN, 2019; SUBRAMANI et al., 2017).

Esses resultados permitem calcular a capacitância de célula. A capacitância específica é uma medida da quantidade de carga ( $Q$ ) armazenada por unidade de massa ( $m$ ) ou área ( $A$ ) de um material eletroquímico. Ela pode ser estimada pela GCD a partir da variação do potencial em função do tempo de descarga utilizando a Equação (2). Ao normalizar por massa ou por área, se obtém a Equação (3): (KWON; HAN; LEE, 2020; LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2019; RODRIGUEZ-MARTINEZ; OMAR, 2017; ZHANG; PAN, 2014):

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V} \quad (2)$$

$$C_{s\ cell} = \frac{I}{dV/dt \times m} \quad (3)$$

Onde a capacitância é obtida em mC, visto que I é a corrente aplicada em mA e  $dV/dt$  é a variação do potencial com o tempo de descarga (com V em V e t em s). A massa (m) é em gramas, mas pode ser substituída pela área em  $\text{cm}^2$  no caso da normalização por área.

TABELA 2: Resultados de capacitância para um capacitor ideal

I = 2,31 mA	$\Delta t_{\text{descarga}}$ (s)	$\Delta E$ (V)	C (mF)	cell	cell	material	material
				$C_s$ (mF $\text{cm}^{-2}$ )	$C_s$ (F $\text{g}^{-1}$ )	$C_s$ (mF $\text{cm}^{-2}$ )	$C_s$ (F $\text{g}^{-1}$ )
<b>2 eletrodos</b>	<b>45,6</b>	<b>2,08</b>	<b>50,64</b>	<b>8,53</b>	<b>16,88</b>	<b>34,10</b>	<b>67,52</b>
<b>4 eletrodos</b>	<b>158,75</b>	<b>2,37</b>	<b>154,73</b>	<b>8,68</b>	<b>17,19</b>	<b>34,73</b>	<b>68,77</b>
<b>6 eletrodos</b>	<b>330,1</b>	<b>2,56</b>	<b>297,86</b>	<b>10,03</b>	<b>19,86</b>	<b>40,12</b>	<b>79,43</b>

Em um dispositivo simétrico, é possível calcular a contribuição do material de cada eletrodo ( $C_{\text{material}}$ ) ao multiplicar a capacitância específica de célula ( $C_{\text{cell}}$ ) por 4, com base na Equação (4): (RODRIGUEZ-MARTINEZ; OMAR, 2017; SUNDRIYAL et al., 2018)

$$C_{\text{cell}} = C_{\text{material}} \div 4 \text{ ou } C_{\text{material}} = C_{\text{cell}} \times 4 \quad (4)$$

O fator de 4 é usado para converter a capacitância da célula, que é medida em um circuito equivalente de dois capacitores em série, para a capacitância de um único eletrodo, que é o que interessa para avaliar o desempenho dos materiais ativos. Esse fator é derivado da relação entre a capacitância equivalente de dois capacitores em série ( $C_{\text{eq}}$ ) e a capacitância de cada capacitor ( $C_1$  e  $C_2$ ), que é dada pela Equação (5): (RODRIGUEZ-MARTINEZ; OMAR, 2017; SUNDRIYAL et al., 2018)

$$\frac{1}{C_{\text{eq}}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (5)$$

Se assumirmos que os dois capacitores têm a mesma capacitância ( $C_1=C_2=C$ ), então podemos simplificar a Equação (5) para a Equação (6):

$$C_{eq} = \frac{C}{2} \quad (6)$$

Logo, para obter a capacitância de um único capacitor a partir da capacitância equivalente, basta multiplicar por 2. Como a massa total dos materiais ativos é a soma das massas dos dois eletrodos ( $m = m_1 + m_2$ ), e assumimos que os dois eletrodos têm a mesma massa ( $m_1 = m_2 = m/2$ ); então para obter a massa de um único eletrodo a partir da massa total, basta dividir por 2. Portanto, para obter a capacitância específica de um único eletrodo a partir da capacitância específica da célula, basta multiplicar por 4, que é o produto dos fatores de 2 para a capacitância e a massa. A mesma lógica é válida para a normalização por área. Os resultados da aplicação dessa equação estão apresentados na TABELA 2 nas colunas identificadas como “material”.

Considerando a Equação (4) aplicada às capacitâncias específicas de célula normalizadas por área, obtém-se uma média de 36,32 mF cm<sup>-2</sup> como capacitância do material do eletrodo. Esse valor condiz com os resultados do item 4.5.1, cuja capacitância calculada para o eletrodo individual (de 500 mC cm<sup>-2</sup> em convecção) em uma célula de 3 eletrodos foi de, em média, 39,41 mF cm<sup>-2</sup>. A capacitância específica individual normalizada por massa foi de cerca de 71,9 F g<sup>-1</sup>.

A partir desse resultado, é possível calcular a densidade de energia (DE) e de potência (DP) para os dispositivos. A densidade de energia (DE) é uma medida da quantidade de energia armazenada em um sistema por unidade de massa. A energia elétrica total (E) liberada pelo sistema durante a descarga é igual ao produto da capacidade específica (Equação (3)) pela tensão média (V) do sistema a partir da Equação (7):

$$E = VC = \frac{1}{m} \int_0^t VI dt \quad (7)$$

A densidade de energia (DE) é então definida como a energia elétrica total por unidade de massa, como na Equação (8):

$$DE = \frac{E}{m} = \frac{1}{m} \int_0^t VI dt \quad (8)$$

A unidade de densidade de energia utilizada no sistema internacional é Wh/Kg. Assim, é utilizado um fator de conversão de joules para watt-hora, obtemos a Equação (9),

que calcula a DE para um capacitor não-linear: (LOKHANDE; CHAVAN; PANDEY, 2019)

$$DE = \frac{1}{3,6 \times m} \int_0^t VI dt \quad (9)$$

Em que DE é a densidade de potência em Wh Kg<sup>-1</sup>;  $\int_0^t VI dt$  é a área sob a curva na descarga ( $A_{descarga}$ ), com V sendo o potencial em Volts e t o tempo de descarga em segundos, I é a corrente em A e m é a massa total do material eletroativo ou a área geométrica eletroativa. Assim, a densidade de energia pode ser obtida integrando-se a curva de descarga da GCD.

A densidade de potência DP do capacitor é a quantidade de potência (taxa de transferência de energia) fornecida ou absorvida pelo capacitor por unidade de massa de material ativo. Sendo assim, é calculada com a Equação (10):

$$DP = \frac{DE \times 3600}{dt} \text{ ou } DP = \frac{DE \times 3600}{\Delta t} \quad (10)$$

Em que DP é calculado em W Kg<sup>-1</sup>. Os resultados calculados para a densidade de potência e energia estão apresentados na TABELA 3 e estão condizentes com o Diagrama de Ragone da FIGURA 1 para o que é esperado para supercapacitores à base de polímeros condutores.

TABELA 3: Resultados dos calculos para densidade de energia e potência para um SC não linear utilizando a integração da curva de descarga.

$I = 2,31 \cdot 10^{-3}$	$A_{descarga}$	DE (Wh/Kg)	DP (W/Kg)
2 eletrodos	51,16	10,9	$8,64 \cdot 10^2$
4 eletrodos	181,86	13,0	$2,94 \cdot 10^2$
6 eletrodos	409,79	17,5	$1,91 \cdot 10^2$

Nota-se que a associação de eletrodos em paralelo leva a um aumento da densidade de energia e diminuição da densidade de potência, o que indica que, quanto maior a quantidade de eletrodos associados em paralelo, mais o dispositivo se aproxima do comportamento esperado para uma bateria devido ao aumento da quantidade de material eletroativo presente no dispositivo. Os resultados obtidos para DE e DP foram comparados com o diagrama de Ragone na FIGURA 30, demonstrando que os resultados obtidos estão

condizentes com o que esperado com base na literatura. Ademais, fica evidente que o aumento do número de células conectadas em paralelo faz com que o comportamento dos pseudocapacitores produzidos se aproximem do que é esperado para as baterias de Lítio.

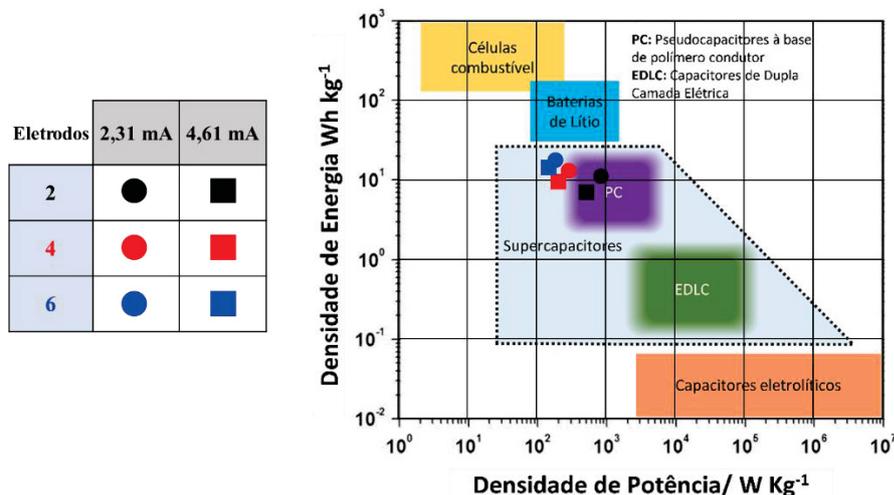


FIGURA 30: À esquerda, TABELA identificando os resultados obtidos para densidade de potência e energia para cada célula, com 2/4/6 eletrodos conectados em paralelo para dois diferentes valores de corrente aplicados na GCD. À direita, comparação dos resultados obtidos nesse trabalho com o Diagrama de Ragone.

Também foram realizadas caracterizações para 2 células (de 2 eletrodos cada) conectadas em série. Os resultados comparativos com as células em paralelo estão apresentados na FIGURA 34 no Anexo I.

Ao conectar duas células de supercapacitores em série, a tensão total do sistema é a soma das tensões individuais de cada célula. A corrente elétrica que flui pelo circuito é a mesma em todos os pontos, e a diferença de potencial entre os eletrodos de cada célula é proporcional à carga armazenada neles. Assim, se as duas células têm a mesma capacitância e são carregadas até a mesma tensão, a tensão total do sistema será o dobro da tensão de cada célula.

No entanto, a conexão em série das células não eleva a capacitância total do sistema. A capacitância é uma medida da capacidade de armazenamento de carga elétrica de um sistema, e não depende da tensão aplicada (MA et al., 2023).

Assim, se as duas células têm a mesma capacitância e são carregadas até a mesma tensão, a capacitância total do sistema será a metade da capacitância de cada célula, de acordo com a relação da Equação (11):

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots + \frac{1}{C_n} \quad (11)$$

Considerando que foram realizadas as associações de 2 células iguais em série, C1 é igual a C2 e obtém-se a Equação (12), que demonstra que a associação de 2 capacitores em paralelo resulta em metade da capacitância de uma célula individual:

$$C_{eq} = \frac{1}{\frac{1}{C_{cell}} + \frac{1}{C_{cell}}} = \frac{C_{cell}}{2} \quad (12)$$

Portanto, ao conectar duas células de supercapacitores em série, há um aumento da tensão total do sistema, mas uma redução da capacitância total do sistema. Isso significa que o sistema pode operar em uma faixa de potencial maior, mas armazena menos carga elétrica.

Ao aplicar a Equação (2) ao dispositivo cuja configuração realizada foi em série, obteve-se uma capacitância total de 9,68 mF, cujo valor corresponde a uma capacitância cerca de 5 vezes menor do que a capacitância obtida no dispositivo padrão de 2 eletrodos. O resultado abaixo do esperado pode estar associado às perdas ôhmicas decorrentes da configuração em série, cujas conexões foram menos efetivas que no caso dos eletrodos conectados em paralelo, em que todos os eletrodos estavam associados dentro do mesmo invólucro sob uma conexão direta entre eles.

Esse aumento da resistência interna é evidenciado tanto pela redução na corrente na voltametria, quanto pela grande queda ôhmica na GCD, indicam que ainda são necessários aperfeiçoamentos do dispositivo para atingir um desempenho coerente com o proposto inicialmente, de modo a diminuir as resistências internas do sistema e atingir a capacitância de 25 mF como esperado.

Desse modo, tanto do ponto de vista operacional quanto do ponto de vista energético, é possível afirmar que, para o tipo de dispositivo desenvolvido, a utilização de uma célula cujos eletrodos estão conectados em paralelo se torna mais interessante do que uma conexão de células em série. O dispositivo com células em série utiliza apenas um invólucro e um meio de dispersão do eletrólito, além do fato de que os coletores de corrente são compartilhados entre uma conexão e outra, em que ambas as faces possuem material ativo atuando no dispositivo. Esses fatores levam a uma economia de material, e, portanto, um maior rendimento, pois a conexão dos eletrodos em paralelo promove um aumento relevante da capacitância total do dispositivo.

A aplicação de dispositivos cujo potencial foi explorado nessas condições envolvendo a inversão do potencial pode ser explorada para aplicação em situações envolvendo a necessidade de inversão da corrente ao longo do tempo. Dispositivos como esse podem ser usados para filtrar a corrente alternada (CA) em aplicações que exigem muitos ciclos rápidos de carga/descarga, como sistemas de frenagem regenerativa, automóveis, ônibus, trens, guindastes, reserva de energia para backup, equipamentos eletromédicos e elevadores. O filtro de linha de corrente alternada (AC) consiste em suavizar as ondulações residuais de AC na tensão de corrente contínua (DC) após a retificação. Os capacitores eletrolíticos de alumínio (AECs) são os mais usados para essa finalidade, mas apresentam limitações como baixa capacitância, grande volume e baixa flexibilidade (FENG et al., 2021).

Os supercapacitores com filtragem de AC devem ter uma alta capacitância específica e uma rápida resposta de frequência, de modo que possam se comportar como capacitores e não como resistores em 120 Hz, que é a frequência típica da rede elétrica. Além disso, eles devem ter uma alta densidade de energia e de potência (mesmo sob condições de inversão de corrente), uma longa vida útil e uma boa flexibilidade para se adaptarem às demandas dos dispositivos eletrônicos inteligentes e miniaturizados (KURRA et al., 2016; ZHAO et al., 2020a).

Quanto às caracterizações realizadas na célula de 2 eletrodos, ainda são necessários estudos mais aprofundados para a compreensão dos mecanismos e fenômenos físico-químicos envolvidos, porém os dados apresentados nesse trabalho podem contribuir para futuros projetos envolvendo esse tipo de caracterização e esses mecanismos de armazenamento.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho representou uma importante contribuição no campo do estudo e pesquisa em supercapacitores com a utilização da tecnologia 3D. A fabricação de dispositivos de armazenamento de energia utilizando impressoras 3D oferece inúmeras vantagens em relação aos métodos convencionais, tais como maiores versatilidades na elaboração de designs e redução nos custos de produção. A partir dos resultados obtidos também foi possível comparar o desempenho do supercapacitor produzido com o de supercapacitores convencionalmente fabricados, com utilização de apenas 2 eletrodos.

A criação do invólucro impresso em 3D foi uma solução engenhosa, pois permitiu que o dispositivo fosse utilizado para a montagem de supercapacitores com eletrodos em paralelo. Essa versatilidade proporciona economia tanto em termos de materiais quanto de tempo, visto que é possível utilizar o mesmo invólucro para diferentes experimentos.

Além disso, a utilização do polipirrol para a fabricação dos eletrodos permitiu a obtenção de um supercapacitor com contribuição faradaica e capacitiva para os mecanismos de armazenamento de carga. Os resultados indicaram que a associação de seis eletrodos alternados na mesma célula e conectados em paralelo promoveu um aumento significativo na corrente e na capacitância do dispositivo.

Foi possível evidenciar que o lixamento do eletrodo antes da deposição do polímero condutor trouxe resultados significativos para melhorar as características do eletrodo. Esse pré-tratamento combinado à síntese em agitação magnética levou à contribuição do transporte de massa por convecção, contribuindo para o aumento da capacitância dos eletrodos desenvolvidos.

A exploração da célula de 2 eletrodos trouxe resultados interessantes, mas que carecem de análises mais aprofundadas para a compreensão dos mecanismos envolvidos na interpretação dos resultados provenientes desse tipo de configuração. Como perspectivas futuras, faz-se necessário realizar estudos mais complexos envolvendo esse tipo de configuração para diferentes materiais, tipos de célula (simétrica, assimétrica ou híbrida) e explorar como cada parâmetro afeta os resultados apresentados principalmente nas voltametrias cíclicas, de modo a aprofundar os conhecimentos nessa área.

Para explorar a aplicabilidade desse dispositivo como filtro de linha de corrente alternada, ainda são necessários testes e estudos envolvendo a realização de EIS no dispositivo para avaliar seu comportamento frente a diferentes frequências, principalmente nas frequências utilizadas na rede elétrica convencional, de 60 Hz a 120 Hz. Além disso

seria necessário testar o dispositivo em um sistema de corrente alternada para avaliar sua performance e eficiência, bem como realizar longos testes de carga e descarga nessas condições. Apesar disso, as caracterizações realizadas nesse trabalho apresentam o início da construção do conhecimento necessário para um dispositivo de alta performance para essas aplicações.

No entanto, é importante destacar que, apesar dos avanços obtidos neste estudo, ainda existem desafios a serem superados, como a realização de mais estudos para otimizar os dispositivos elaborados para aumentar a capacitância. Também é necessário aprimorar a estabilidade e a vida útil dos supercapacitores para torná-los mais viáveis para aplicações comerciais. Os estudos realizados deixaram algumas lacunas que precisam ser preenchidas nas etapas futuras, como ajustes no dispositivo 3D para diminuir a distância entre os eletrodos e a associação dos eletrodos em série. O estudo dos eletrodos também pode ser melhorado adicionando materiais compósitos para a fabricação de eletrodos mais estáveis e com densidades de potência e energia maiores.

Nesse sentido, sugere-se que novos estudos sejam realizados para explorar outras tecnologias e materiais para a fabricação de supercapacitores. Também seria interessante investigar a viabilidade da produção em escala industrial desses supercapacitores, considerando os desafios técnicos e econômicos envolvidos.

Em resumo, a elaboração e impressão do invólucro em 3D representaram uma importante inovação na fabricação de supercapacitores, proporcionando maior versatilidade e redução de custos. A utilização de polímeros condutores também contribuiu para a obtenção de um dispositivo de alto desempenho. O trabalho evidencia a importância da utilização de tecnologias avançadas para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia mais eficientes e viáveis comercialmente. A partir dos resultados obtidos e das perspectivas futuras, é possível afirmar que a produção de supercapacitores utilizando tecnologia 3D e polímeros condutores é uma área promissora que pode trazer grandes avanços para a eletroquímica e para a indústria de armazenamento de energia.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADVINCULA, A. O.; MAQUILING, J. T. Morphology, Conductivity, and Mechanical Properties of Electropolymerized Polypyrrole/Silver-Coated Granular Microsphere Composite Films. **Brazilian Journal of Physics**, v. 51, n. 3, p. 698–721, 2021.
- AKBULUT, S. et al. Advanced supercapacitor prototype using nanostructured double-sided MnO<sub>2</sub>/CNT electrodes on flexible graphite foil. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 47, n. 9, p. 1035–1044, 21 set. 2017.
- ALEMOUR, B.; BADRAN, O.; HASSAN, M. R. A Review of Using Conductive Composite Materials in Solving Lightning Strike and Ice Accumulation Problems in Aviation. **Journal of Aerospace Technology and Management**, 2019.
- ALVARENGA, G. DE et al. Recent trends of micro and nanostructured conducting polymers in health and environmental applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 879, p. 114754, 2020.
- ARICÒ, A. S. et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. **Nature Materials**, v. 4, n. 5, p. 366–377, 2005.
- ARULEPP, M. et al. The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 2, p. 1460–1466, 2006.
- AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1597, 2014.
- AZAÏS, P. Manufacturing of Industrial Supercapacitors. **Supercapacitors**, p. 307–371, 2013.
- BAMGBOPA, M. O. et al. Modelling of heterogeneous ion transport in conducting polymer supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 4, p. 2184–2194, 2021.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. **Electrochemical Methods**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2022.
- BARD, A. L. **Electrochemical methods fundamentals and applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2001.
- BEGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2013.
- BHATT, M.; TANNA, A. **A Review on Electrochromic Materials for Smart Window Applications : Past, Present and Future**. mar. 2020.
- BHATTACHARJYA, D. et al. Study of electrode processing and cell assembly for the optimized performance of supercapacitor in pouch cell configuration. **Journal of Power Sources**, v. 439, n. 2, p. 227106, 2019.
- BISPO-FONSECA, I. et al. Possible improvements in making carbon electrodes for organic supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 79, n. 2, p. 238–241, 1999.
- BONNEFOI, L. et al. Multi electrode prismatic power prototype carbon/carbon supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 83, n. 1–2, p. 162–169, 1999.
- BROUSSE, T. et al. Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO<sub>2</sub> aqueous electrochemical supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 1, p. 633–641, 2007.
- BURKE, A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. **Journal of Power Sources**, v. 91, n. 1, p. 37–50, nov. 2000.
- CHATTERJEE, D. P.; NANDI, A. K. A review on the recent advances in hybrid supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 29, p. 15880–15918, 2021.
- CHEN, X.; PAUL, R.; DAI, L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. **National Science Review**, v. 4, n. 3, p. 453–489, 2017.

- CHODANKAR, N. R. et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. **Small**, v. 16, n. 37, p. 2002806, 2020.
- CHOI, K.-H. et al. All-inkjet-printed, solid-state flexible supercapacitors on paper. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 9, p. 2812–2821, 2016.
- CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.
- CONWAY, B. E.; PELL, W. G. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 9, p. 637–644, 2003.
- DA SILVA, L. M. et al. Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. **Energy Storage Materials**, v. 27, p. 555–590, 2020.
- DAI, T.; LU, Y. Water-Soluble Methyl Orange Fibrils as Versatile Templates for the Fabrication of Conducting Polymer Microtubules. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 5, p. 629–633, 2007.
- DE LAZZARI, A. C. et al. Polypyrrole nanotubes for electrochemically controlled extraction of atrazine, caffeine and progesterone. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 7, 2019a.
- DE LAZZARI, A. C. et al. Polypyrrole nanotubes for electrochemically controlled extraction of atrazine, caffeine and progesterone. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 7, 2019b.
- DELLER, A. E. et al. Development of Folate-Group Impedimetric Biosensor Based on Polypyrrole Nanotubes Decorated with Gold Nanoparticles. **Biosensors**, v. 12, n. 11, p. 970, 2022.
- DHANDA, M. et al. Prolific intercalation of VO<sub>2</sub> (D)/polypyrrole/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as an energy storing electrode with remarkable capacitance. **New Journal of Chemistry**, v. 46, n. 29, p. 14251–14266, 2022.
- Electron emission in intense electric fields. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 119, n. 781, p. 173–181, maio 1928.
- ELERI, O. E.; LOU, F.; YU, Z. Characterization Methods for Supercapacitors. **Nanostructured Materials for Supercapacitors**, p. 101–128, 2022.
- ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2017.
- EL-KADY, M. F. et al. Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. **Science**, v. 335, n. 6074, p. 1326–1330, 16 mar. 2012.
- FENG, X. et al. Recent advances in micro-supercapacitors for AC line-filtering performance: From fundamental models to emerging applications. **eScience**, v. 1, n. 2, p. 124–140, 2021.
- FILETI, E. E. Electric Double Layer Formation and Storing Energy Processes on graphene-based Supercapacitors from Electrical and Thermodynamic Perspectives. **Journal of Molecular Modeling**, v. 26, n. 6, 2020.
- FOMO, G. et al. Electrochemical Polymerization. Em: ABU, M.; SHEARDOWN, H.; ALAHMED, A. (Eds.). **Functional Polymers**. [s.l.] Springer International Publishing, 2019. p. 105–131.
- FONNER, J. M. et al. Biocompatibility implications of polypyrrole synthesis techniques. **Biomedical Materials**, v. 3, n. 3, p. 34124, 2008.
- GAIKAR, P. S. et al. Recent developments in polypyrrole/manganese oxide-based nanocomposites for thin film electrodes in supercapacitors: a minireview. **Nanoscale Advances**, v. 4, n. 24, p. 5245–5252, 2022.

- GRZESZCZUK, M.; OZSAKARYA, R. Surface morphology and corresponding electrochemistry of polypyrrole films electrodeposited using a water miscible ionic liquid. **RSC Advances**, v. 4, n. 42, p. 22214–22223, 2014.
- HAO, L. et al. Polypyrrole Nanomaterials: Structure, Preparation and Application. **Polymers**, v. 14, n. 23, p. 5139, 2022.
- HUANG, J.; YUAN, K.; CHEN, Y. Wide Voltage Aqueous Asymmetric Supercapacitors: Advances, Strategies, and Challenges. **Advanced Functional Materials**, v. 32, n. 4, p. 2108107, 2021.
- HUANG, X. et al. Experimental study of substrate roughness on the local glass transition of polystyrene. **Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 24, 2020.
- IGUCHI, M.; ILEGBUSI, O. J. Diffusion and Mass Transfer. **Basic Transport Phenomena in Materials Engineering**, p. 135–147, 2013.
- INZELT, G. Rise and Rise of Conducting Polymers. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 7–8, p. 1711–1718, 2011.
- JAYAMURGAN, P. et al. The effect of dopant on structural, thermal and morphological properties of DBSA-doped polypyrrole. **Iranian Polymer Journal**, v. 22, n. 3, p. 219–225, 2013.
- K, N.; ROUT, C. S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. **RSC Advances**, v. 11, n. 10, p. 5659–5697, 2021.
- KAIPANNAN, S.; MARAPPAN, S. Fabrication of 9.6 V High-performance Asymmetric Supercapacitors Stack Based on Nickel Hexacyanoferrate-derived Ni(OH)<sub>2</sub> Nanosheets and Bio-derived Activated Carbon. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 2019.
- KESKINEN, J. et al. Asymmetric and symmetric supercapacitors based on polypyrrole and activated carbon electrodes. **Synthetic Metals**, v. 203, p. 192–199, 2015.
- KHAN, S.; MAJID, A.; RAZA, R. Synthesis of PEDOT: PPy/AC composite as an electrode for supercapacitor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 16, p. 13597–13609, 2020.
- KIM, B. K. et al. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. **Handbook of Clean Energy Systems**, p. 1–25, 2015.
- KLUNDER, K. J. et al. Patternable Solvent-Processed Thermoplastic Graphite Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 36, p. 12623–12631, 13 set. 2017.
- KUMAR, N. et al. Recent Advanced Supercapacitor: A Review of Storage Mechanisms, Electrode Materials, Modification, and Perspectives. **Nanomaterials**, v. 12, n. 20, p. 3708, 2022.
- KURRA, N. et al. Micro-Pseudocapacitors with Electroactive Polymer Electrodes: Toward AC-Line Filtering Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 20, p. 12748–12755, 2016.
- KWON, H.; HAN, D. J.; LEE, B. Y. All-solid-state flexible supercapacitor based on nanotube-reinforced polypyrrole hollowed structures. **RSC Advances**, v. 10, n. 68, p. 41495–41502, 2020.
- LASCHUK, N. O.; EASTON, E. B.; ZENKINA, O. V. Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. **RSC Advances**, v. 11, n. 45, p. 27925–27936, 2021.
- LI, S. et al. Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polypyrrole composite materials for asymmetric supercapacitor applications. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 35, p. 16011–16018, 2021.
- LIU, A. S.; BEZERRA, M. C.; CHO, L. Y. Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum surfaces from a p-toluene sulfonic acid medium. **Materials Research**, v. 12, n. 4, p. 503–507, 2009.

- LO, M. et al. Polypyrrole: a reactive and functional conductive polymer for the selective electrochemical detection of heavy metals in water. **Emergent Materials**, v. 3, n. 6, p. 815–839, 2020a.
- LO, M. et al. Polypyrrole: a reactive and functional conductive polymer for the selective electrochemical detection of heavy metals in water. **Emergent Materials**, v. 3, n. 6, p. 815–839, 2020b.
- LOKHANDE, P. E.; CHAVAN, U. S.; PANDEY, A. Materials and Fabrication Methods for Electrochemical Supercapacitors: Overview. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 3, n. 1, p. 155–186, 2019.
- MA, N. et al. Aging Mechanism and Models of Supercapacitors: A Review. **Technologies**, v. 11, n. 2, p. 38, 2023.
- MACDONALD, E. et al. 3D Printing for the Rapid Prototyping of Structural Electronics. **IEEE Access**, v. 2, p. 234–242, dez. 2014.
- MARCHESI, L. F. et al. The electrochemical impedance spectroscopy behavior of poly(aniline) nanocomposite electrodes modified by Layer-by-Layer deposition. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 864–870, 2015.
- MARTEL, D.; CONG, H.; GAUTIER, J. L. Induced effect of transparent substrate composition on polypyrrole thin film. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 16, p. 5579–5584, 2008.
- MARTINS, V. L. et al. An Overview on the Development of Electrochemical Capacitors and Batteries – Part I. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 92, n. 2, 2020.
- MATHIS, T. S. et al. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 39, p. 1902007, 2019.
- MOGODA, A. S. Electrochemical behaviour of bismuth in HCl solutions. **Bulletin of Materials Science**, v. 43, n. 1, 2020.
- MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4–5, p. 491–502, 2003.
- MUZAFFAR, A. et al. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, p. 123–145, 2019.
- NATURE, R. C. BY S. **Ragone plots: Understanding the tradeoff between power and energy for thermal energy storage.** , nov. 2021. Disponível em: <<https://communities.springernature.com/posts/ragone-plots-understanding-the-tradeoff-between-power-and-energy-for-thermal-energy-storage>>
- NEFFATI, D.; KULKARNI, Y. Homogenization of Surface Energy and Elasticity for Highly Rough Surfaces. **Journal of Applied Mechanics**, v. 89, n. 4, 2021.
- OULD AMROUCHE, S. et al. Overview of energy storage in renewable energy systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 45, p. 20914–20927, dez. 2016.
- OYEDOTUN, K. O. et al. Advances in Supercapacitor Development: Materials, Processes, and Applications. **Journal of Electronic Materials**, v. 52, n. 1, p. 96–129, 2022.
- PANDE, S. et al. Conductive Polymer and Composites for Supercapacitor Applications. **Green energy and technology**, p. 71–92, 2023.
- PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11–27, jun. 2006.
- PARAMO-GARCIA, U.; IBANEZ, J.; BATINA, N. Electrochemical Modulation of the Thickness of Polypyrrole Films by Using Different Anionic Dopants. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, 1 nov. 2011.
- PAÚROVÁ, M. et al. Polypyrrole nanoparticles: control of the size and morphology. **Journal of Polymer Research**, v. 27, n. 12, 2020a.

- PAÚROVÁ, M. et al. Polypyrrole nanoparticles: control of the size and morphology. **Journal of Polymer Research**, v. 27, n. 12, 2020b.
- PEDRO AGUIAR DOS SANTOS, J. et al. Best practices for electrochemical characterization of supercapacitors. **Journal of Energy Chemistry**, v. 80, p. 265–283, maio 2023.
- PENG, Z. et al. Flexible and Stackable Laser-Induced Graphene Supercapacitors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 5, p. 3414–3419, 2015.
- PESQUEIRA, C. et al. Interfacial Characterization of Polypyrrole/AuNP Composites Towards Electrocatalysis of Ascorbic Acid Oxidation. **Molecules**, v. 27, n. 18, p. 5776, 2022a.
- PESQUEIRA, C. et al. Interfacial Characterization of Polypyrrole/AuNP Composites towards Electrocatalysis of Ascorbic Acid Oxidation. **Molecules**, v. 27, n. 18, p. 5776, 2022b.
- PIÑA-BELTRÁN, D. U. et al. Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on T304 stainless steel. **MRS Advances**, v. 7, n. 4, p. 69–72, 2022.
- PORCHER, M. et al. Electrochemical deposition and characterization of polypyrrole in electrolyte based on pyrrolidinium hydrogenosulfate protic ionic liquid. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, n. 11, p. 1133–1145, 2016.
- PUERRES, J.; ORTIZ, P.; CORTÉS, M. T. Effect of Electrosynthesis Potential on Nucleation, Growth, Adhesion, and Electronic Properties of Polypyrrole Thin Films on Fluorine-Doped Tin Oxide (FTO). **Polymers**, v. 13, n. 15, p. 2419, 2021.
- QIAN, S. et al. Direct detection of charge and discharge process in supercapacitor by fiber-optic LSPR sensors. **Nanophotonics**, v. 9, n. 5, p. 1071–1079, 2020.
- RAFIEE, M. et al. Cyclic voltammetry and chronoamperometry: mechanistic tools for organic electrosynthesis. **Chemical Society Reviews**, 2024.
- RANDVIIR, E. P.; BANKS, C. E. A review of electrochemical impedance spectroscopy for bioanalytical sensors. **Analytical Methods**, v. 14, n. 45, p. 4602–4624, 2022.
- RASOULI, H.; NAJI, L.; GHASEM HOSSEINI, M. Electrochemical and electromechanical behavior of Nafion-based soft actuators with PPy/CB/MWCNT nanocomposite electrodes. **RSC Advances**, v. 7, n. 6, p. 3190–3203, 2017.
- RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.
- RODRIGUEZ-MARTINEZ, L. M.; OMAR, N. **Emerging nanotechnologies in rechargeable energy storage systems**. [s.l.] Elsevier, 2017.
- ROLDÁN, S. et al. Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes. **Angewandte Chemie**, v. 123, n. 7, p. 1737–1739, 2011.
- RUOCCO, G. Mass Transfer by Diffusion and Convection. **Springer eBooks**, p. 201–239, 2018.
- ŞAHİN, M.; BLAABJERG, F.; SANGWONGWANICH, A. A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. **Energies**, v. 15, n. 3, p. 674, 2022.
- SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. Characterization methods for supercapacitors. **Materials for Supercapacitor Applications**, p. 315–372, 2020.
- SCORSONE, E. et al. Porous diamond pouch cell supercapacitors. **Diamond and Related Materials**, v. 76, p. 31–37, 2017.
- SEEBER, R.; ZANARDI, C.; INZELT, G. The inherent coupling of charge transfer and mass transport processes: the curious electrochemical reversibility. **ChemTexts**, v. 2, n. 2, 2016.

- SHAIKH, N. S. et al. Novel electrodes for supercapacitor: Conducting polymers, metal oxides, chalcogenides, carbides, nitrides, MXenes, and their composites with graphene. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 893, p. 161998, fev. 2022.
- SHARMA, P.; KUMAR, V. Current Technology of Supercapacitors: A Review. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 6, p. 3520–3532, 2020.
- SHI, Y. et al. Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 19, p. 6684–6696, 2015.
- SHIMOGA, G. et al. Polypyrrole-Based Metal Nanocomposite Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors. **Metals**, v. 11, n. 6, p. 905, 2021.
- SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, n. 11, p. 845–854, nov. 2008.
- SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 5, p. 1094–1103, 21 maio 2013.
- SMIRNOV, W. et al. Integrated All-Diamond Ultramicroelectrode Arrays: Optimization of Faradaic and Capacitive Currents. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 19, p. 7438–7443, 2011.
- SRIVIDHYA, G.; PONPANDIAN, N. Pseudocapacitance: Mechanism and Characteristics. **Engineering materials**, p. 39–56, 2023.
- SUBRAMANI, K. et al. Orange Peel Derived Activated Carbon for Fabrication of High-Energy and High-Rate Supercapacitors. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 35, p. 11384–11392, 2017.
- SUNDRIYAL, S. et al. Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 369, p. 15–38, 2018.
- SUNIL, V. et al. Characterization of supercapacitive charge storage device using electrochemical impedance spectroscopy. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 1588–1594, 2021.
- SYUGAEV, A. V; MARATKANOVA, A. N.; SMIRNOV, D. A. Molecular orientation in electrodeposited polypyrrole films. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 7, p. 2127–2134, 2018.
- TADESSE, M. G.; AHMMED, A. S.; LÜBBEN, J. F. Review on Conductive Polymer Composites for Supercapacitor Applications. **Journal of Composites Science**, v. 8, n. 2, p. 53, 2024.
- TAJIK, S. et al. Recent developments in conducting polymers: applications for electrochemistry. **RSC Advances**, v. 10, n. 62, p. 37834–37856, 2020.
- WAELDER, J. et al. A Description of the Faradaic Current in Cyclic Voltammetry of Adsorbed Redox Species on Semiconductor Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 14, p. 6410–6419, 13 abr. 2022.
- WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 2, p. 797–828, 2012.
- WANG, J. et al. Pseudocapacitive materials for electrochemical capacitors: from rational synthesis to capacitance optimization. **National Science Review**, v. 4, n. 1, p. 71–90, 2016.
- WANG, J. et al. Polypyrrole capacitance characteristics with different doping ions and thicknesses. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 31, p. 21165–21173, 2017.
- WANG, S. et al. Electrochemical impedance spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2021.
- WARDAK, C. et al. Ion-Selective Electrodes with Solid Contact Based on Composite Materials: A Review. **Sensors**, v. 23, n. 13, p. 5839, 2023.
- WEI, J. et al. Surface Roughness: A Crucial Factor To Robust Electric Double Layer Capacitors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 5, p. 5786–5792, 5 fev. 2020.

- WINKLESS, L. Carbon nanotube supercapacitors for portable electronics. **Materials Today**, v. 17, n. 6, p. 266, 2014.
- WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **ChemInform**, v. 35, n. 50, 2004.
- WOLFART, F. et al. Direct electrodeposition of imidazole modified poly(pyrrole) copolymers: synthesis, characterization and supercapacitive properties. **Electrochimica Acta**, v. 243, p. 260–269, 2017.
- WOLKENHAUER, A. et al. Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 29, n. 1, p. 18–22, jan. 2009.
- WU, C. H.; HUNG, Y. H.; HONG, C. W. On-line supercapacitor dynamic models for energy conversion and management. **Energy Conversion and Management**, v. 53, n. 1, p. 337–345, jan. 2012.
- WU, H.-C. et al. High-performance carbon-based supercapacitors using Al current-collector with conformal carbon coating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 117, n. 1, p. 294–300, 2009.
- XIE, L. et al. Effect of pore structure and doping species on charge storage mechanisms in porous carbon-based supercapacitors. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 9, p. 2610–2634, 2020.
- XING, S.; ZHAO, G. Morphology and thermostability of polypyrrole prepared from SDBS aqueous solution. **Polymer Bulletin**, v. 57, n. 6, p. 933–943, 2006.
- XU, R. et al. Highly conductive, twistable and bendable polypyrrole–carbon nanotube fiber for efficient supercapacitor electrodes. **RSC Advances**, v. 5, n. 28, p. 22015–22021, 2015.
- YANG, J. et al. Insight into High-Performance Conjugated Polymers for Organic Field-Effect Transistors. **Chem**, v. 4, n. 12, p. 2748–2785, dez. 2018.
- YASEEN, M. et al. A Review of Supercapacitors: Materials Design, Modification, and Applications. **Energies**, v. 14, n. 22, p. 7779, 19 nov. 2021.
- YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery : fundamentals and applications**. [s.l.] Crc Press, 2013.
- ZENG, L. et al. Modeling galvanostatic charge–discharge of nanoporous supercapacitors. **Nature Computational Science**, v. 1, n. 11, p. 725–731, 2021.
- ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors Performance Evaluation. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 6, p. 1401401, 2014.
- ZHAO, B.; WILSON, P. Recent progress and applications enabled via electrochemically triggered and controlled chain-growth polymerizations. **Polymer Chemistry**, v. 14, n. 17, p. 2000–2021, 2023.
- ZHAO, D. et al. Supercapacitors with alternating current line-filtering performance. **BMC materials**, v. 2, n. 1, 2020a.
- ZHAO, M. et al. Electrochemical polymerization: an emerging approach for fabricating high-quality luminescent films and super-resolution OLEDs. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 16, p. 5310–5320, 2020b.
- ZHAO, Y. et al. Easy synthesis of ordered meso/macroporous carbon monolith for use as electrode in electrochemical capacitors. **Materials Letters**, v. 62, n. 3, p. 548–551, 2008.

## ANEXO 1 – MATERIAL SUPLEMENTAR

TABELA 4: Resultados dos ajustes de cada um dos elementos para o circuito equivalente de utilizando os espectros de impedancia eletroquímica realizados em diferentes potencias para o eletrodo 500 mC cm<sup>-2</sup> liso (sem lixamento)

<b>Liso</b>						
Potencial (V)	Rs / Ω	Rct / Ω	Qdl / 10 <sup>-4</sup> F.s <sup>n-1</sup>	ndl	Qlf / 10 <sup>-4</sup> F.s <sup>n-1</sup>	nfl
-0,7	1,44	1402	6,35	0,81	47,3	0,87
-0,6	1,44	999	7,09	0,79	65,3	0,84
-0,5	1,39	316	8,25	0,75	75,2	0,74
-0,4	1,36	94,1	7,67	0,73	87,3	0,66
-0,3	1,39	75,3	4,97	0,75	82,9	0,69
-0,2	1,42	123	3,65	0,76	75,6	0,74
-0,1	1,42	167	3,32	0,75	69,5	0,76
0	1,36	160	3,43	0,73	71,3	0,79
0,1	1,30	140	3,07	0,73	65,1	0,78
0,2	1,32	142	2,17	0,75	48,3	0,70

TABELA 5: Resultados dos ajustes de cada um dos elementos para o circuito equivalente utilizando os espectros de impedancia eletroquímica realizados em diferentes potencias para o eletrodo 500 mC cm<sup>-2</sup> lixado

<b>Lixado</b>						
Potencial (V)	Rs / Ω	Rct / Ω	Qdl / 10 <sup>-4</sup> F.s <sup>n-1</sup>	ndl	Qlf / 10 <sup>-4</sup> F.s <sup>n-1</sup>	nfl
-0,7	1,50	843	10,8	0,81	42,1	0,71
-0,6	1,51	290	12,9	0,78	69,2	0,81
-0,5	1,52	101	13,1	0,75	87,5	0,76
-0,4	1,54	44,8	9,51	0,75	115	0,73
-0,3	1,60	35,5	5,96	0,77	93,1	0,68
-0,2	1,62	37,6	5,66	0,77	79,1	0,72
-0,1	1,61	39,3	6,29	0,75	71,3	0,75
0	1,59	38,2	7,56	0,71	67,8	0,77
0,1	1,51	32,4	9,39	0,66	64,7	0,77
0,2	1,46	25,3	9,05	0,65	60,8	0,75

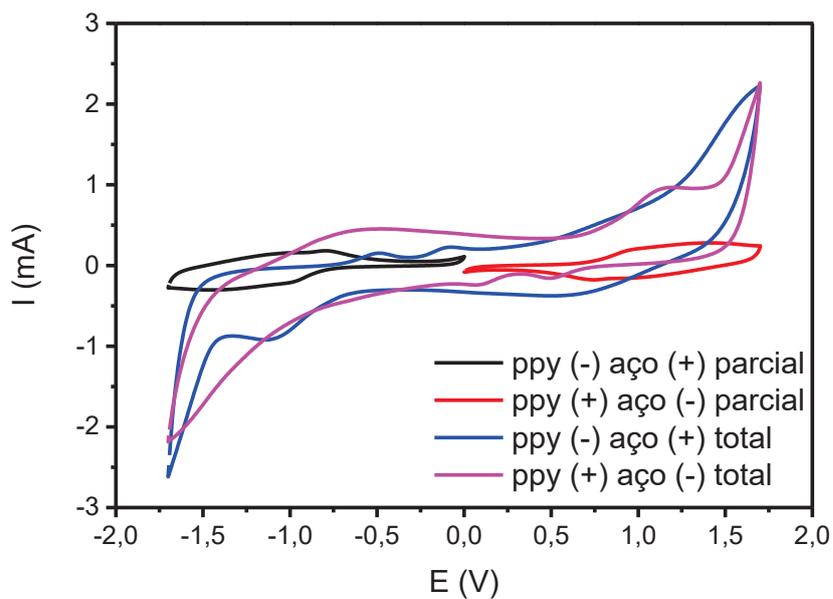


FIGURA 31: Varredura de potencial para o dispositivo assimétrico em janelas totais (-1,7 V a +1,7 V) e parciais (-1,7 V a 0 e 0 a +1,7 V). Varredura realizada a  $40 \text{ mV s}^{-1}$

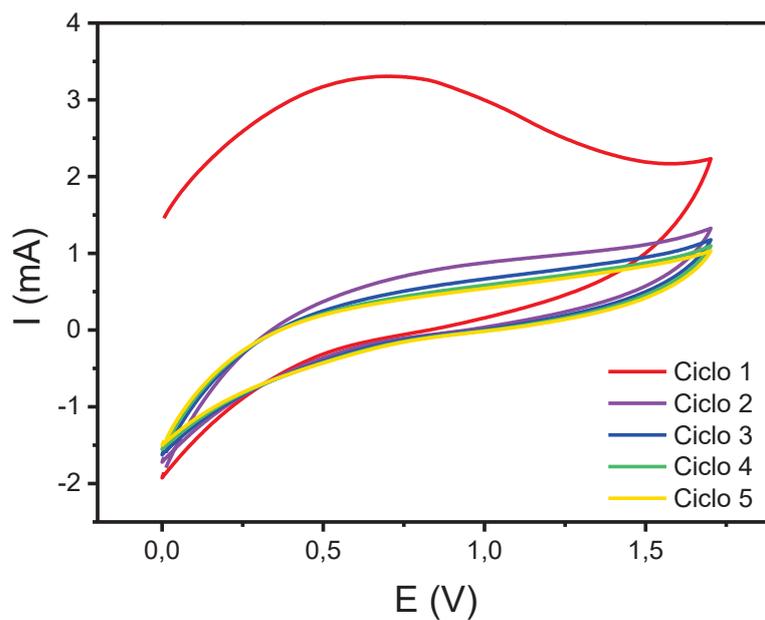


FIGURA 32: Voltametria no SC simétrico (PPy)  $60 \text{ mV s}^{-1}$  ao longo dos ciclos de VC.

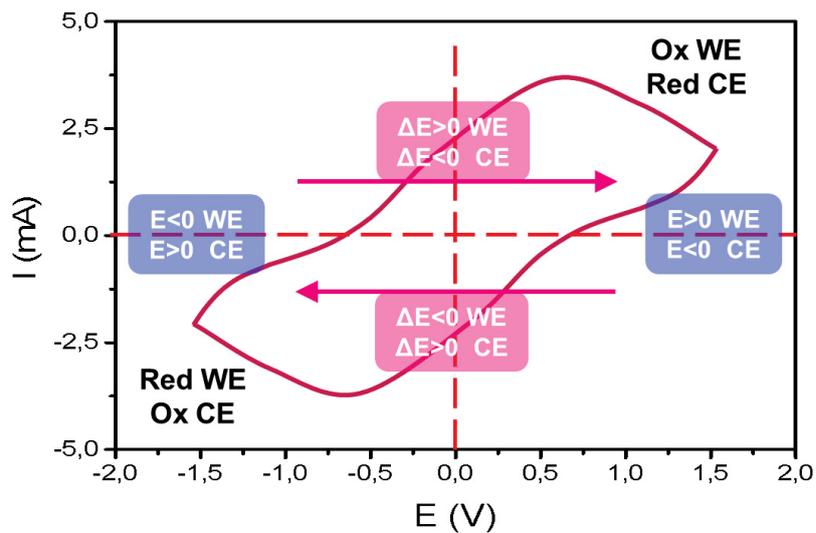


FIGURA 33: Diagrama representativa para a interpretação da voltametria realizada no dispositivo simétrico de 2 eletrodos

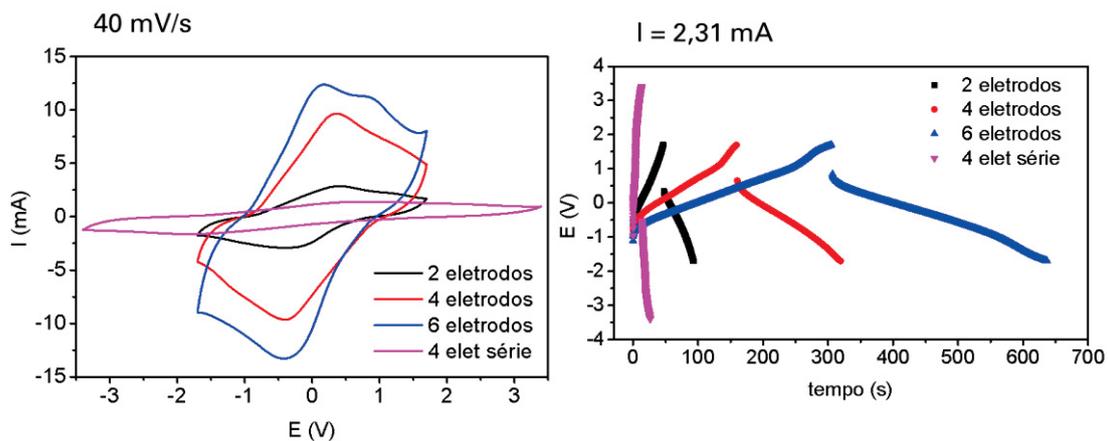


FIGURA 34: À esquerda, VC realizada sobre os dispositivos com células em paralelo (preto, azul e vermelho), comparado com duas células em série (4 eletrodos em série, em rosa)