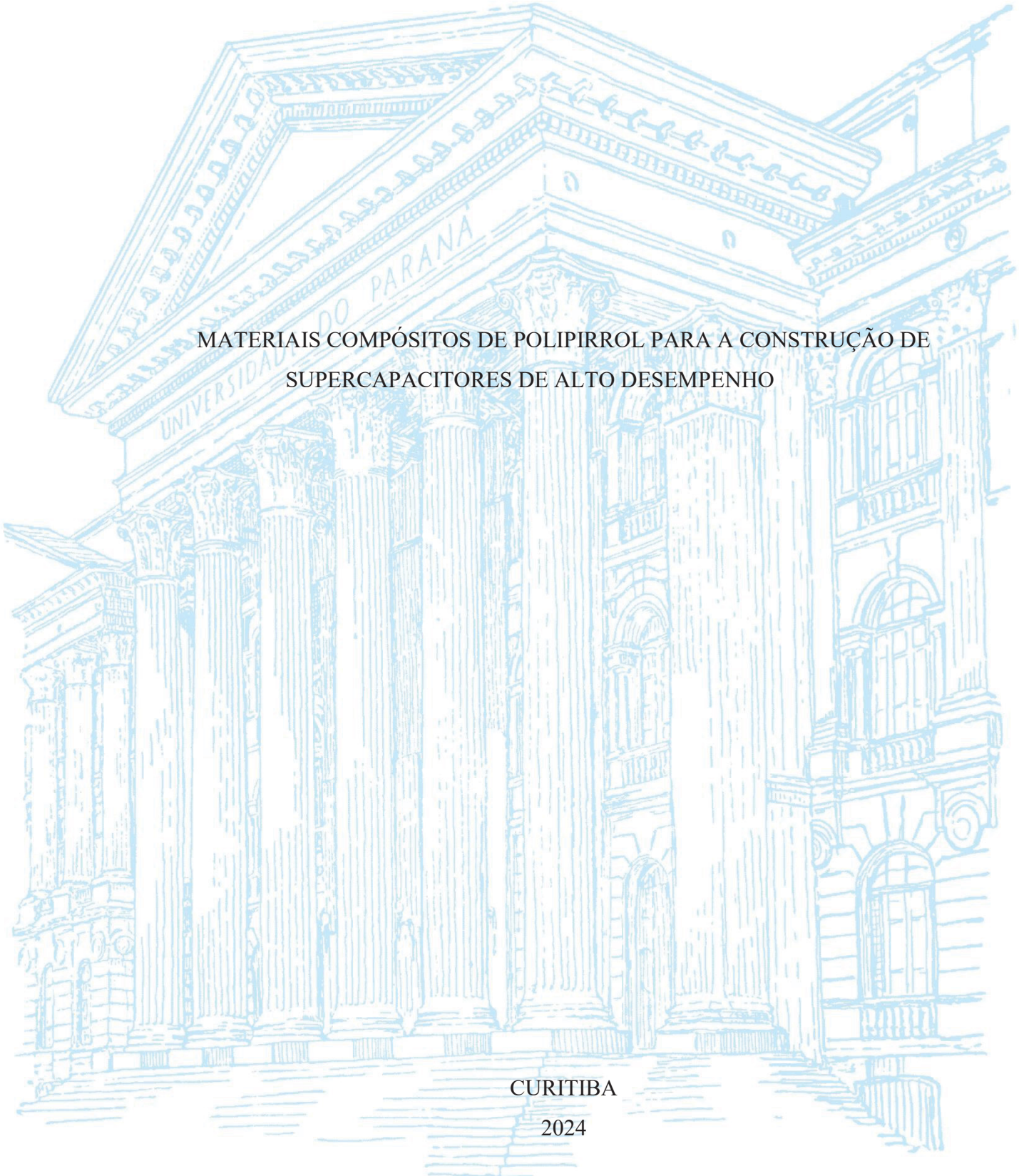
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAMILA MELO PESQUEIRA



MATERIAIS COMPÓSITOS DE POLIPIRROL PARA A CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES DE ALTO DESEMPENHO

CURITIBA

2024

CAMILA MELO PESQUEIRA

MATERIAIS COMPÓSITOS DE POLIPIRROL PARA A CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES DE ALTO DESEMPENHO

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

Orientador: Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata

Coorientadora: Dra. Talita Mazon

CURITIBA

2024

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

Pesqueira, Camila Melo
Materiais compósitos de polipirrol para a construção de supercapacitores de alto desempenho. / Camila Melo Pesqueira. – Curitiba, 2024.
1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Coorientadora: Dra. Talita Mazon

1. Nanopartículas de ouro. 2. Capacitores. 3. Polímeros – Polipirrol. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Miyata, Marcio Eduardo Vidotti. IV. Mazon, Talita. V. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

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 tese de Doutorado de **CAMILA MELO PESQUEIRA** intitulada: **Materiais compósitos de polipirrol para a construção de supercapacitores de alto desempenho**, 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 doutora 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, 03 de Dezembro de 2024.

Assinatura Eletrônica
04/12/2024 10:02:19.0
MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
11/12/2024 15:57:36.0
LUIS FERNANDO QUINTINO PEREIRA MARCHESI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
13/12/2024 15:58:26.0
PAULA CRISTINA RODRIGUES
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
11/12/2024 10:50:41.0
CHRISTIAN WITTEE LOPES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
11/12/2024 10:35:12.0
DIOGO SILVA PELLOSI
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Marcio Vidotti pela oportunidade, pela confiança depositada em mim e pelos conhecimentos transmitidos.

À minha coorientadora Dra. Talita Mazon pela inspiração, apoio e conhecimentos compartilhados.

Ao grupo de pesquisa *Measurements and Sensor Technology* da Universidade de Chemnitz, em especial à Prof. Dra. Olfa Kanoun e ao Dr. Saddam Weheabby pela experiência de intercâmbio e parceria no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores membros da banca de avaliação Prof. Dr. Christian Wittee Lopes, Prof. Dr. Diogo Silva Pellosi, Prof. Dr. Luis Fernando Marchesi e à Prof. Dra. Paula Cristina Rodrigues por aceitarem participar da avaliação e contribuir com o trabalho. Agradeço também ao Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr por ter participado desde o início na aprovação do projeto até a banca de qualificação.

À Bruna Hryniewicz, pela amizade e parceria em todos os momentos, pelos ensinamentos passados, pelas trocas de conhecimento, pela inspiração e pelo suporte emocional no convívio diário, especialmente no período de intercâmbio. Aproveito para agradecer também ao Emiliano Costa Gomes pela amizade, pelas boas experiências compartilhadas e pelas palavras de encorajamento, que sempre me motivaram a seguir em frente.

Às minhas amigas, Larissa Bach-Toledo, Priscilla Mengarda e Vanessa Klobukoski pela amizade, inspiração, conhecimento compartilhado e fundamental apoio no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas do GPMIn, em especial, Ana Beatriz Mendes, Isabela Jasper, Ju Assumpção, Letícia Balcewicz, Mayara Fornari, Renata Lima, Renata Sanches e Tatiana Valério, que me receberam tão bem, pelas trocas de conhecimento e de experiências de vida, que tornaram os dias mais leves e alegres.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR e ao Centro de Microscopia da UFPR pela estrutura que viabilizou o estudo.

Ao Lactec, em especial ao meu chefe Guilherme Cunha e aos colegas do Grupo de Eletroquímica pelo apoio e incentivo.

À minha família, especialmente à minha mãe Clélia Pesqueira, por ser minha inspiração maior, por toda dedicação, apoio e compreensão pelas minhas ausências.

Ao meu marido, parceiro de vida, André Brum, por estar ao meu lado durante todo esse percurso, por todo apoio, amor, afeto e compreensão, que foram essenciais neste processo.

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados dois compósitos à base de polipirrol, utilizando metodologias simples, com o objetivo de aplicá-los como eletrodos em supercapacitores. O desempenho desses dispositivos pode ser aprimorado pela melhoria na estabilidade dos ciclos de carga e descarga, aumento da capacitância e ampliação da janela de potencial de operação, que são desafios atuais no desenvolvimento de novos materiais para supercapacitores. A combinação entre polipirrol e nanopartículas de ouro (AuNP) foi realizada em uma síntese rápida na qual os íons de ouro foram reduzidos diretamente na superfície do polímero. O efeito do tempo de redução sobre as propriedades eletroquímicas foi avaliado pelas propriedades eletrocatalíticas do material obtido a partir da oxidação do ácido ascórbico (AA). A presença das AuNP melhorou a eletrocatálise do AA, reduzindo o potencial de oxidação e diminuindo a resistência à transferência de carga. Os resultados também indicaram um aumento no transporte eletrônico do filme polimérico na presença de AuNP. No entanto, a superoxidação do polipirrol ocorreu em período de deposição superior a 30 segundos. O tempo de deposição de 15 segundos apresentou o melhor resultado com formação de partículas menores, menos aglomeradas e com menor superoxidação do polipirrol. O material foi avaliado como eletrodo em um supercapacitor simétrico flexível com um gel de alginato atuando como eletrólito e separador. O dispositivo apresentou uma capacitância específica de 36,6 F g^{-1} a 0,25 A g^{-1} e apresentou melhora na durabilidade, comparado ao polipirrol, após 1000 ciclos de carga e descarga com retenção de capacitância de 80,4%. O segundo material chamado, PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$, foi sintetizado combinando polipirrol com o complexo mononuclear Ni^{II}-bis(oxamato). A caracterização revelou que o complexo alterou a morfologia do polipirrol, criando uma estrutura globular tridimensional proeminente, sem identificação de modificação química significativa. O eletrodo PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ apresentou uma janela de potencial ampliada e maior corrente em comparação com o eletrodo de polipirrol puro, resultando em maior capacidade de armazenamento de energia. O supercapacitor simétrico com gel de alginato apresentou capacitância específica de 41,6 F g^{-1} em uma densidade de corrente de 0,2 A g^{-1}, com ótima retenção de capacitância de 97% após 1000 ciclos de carga e descarga galvanostática. A síntese de dois diferentes materiais à base de polipirrol neste estudo reforça sua versatilidade e potencial aplicação em armazenamento de energia.

Palavras-chave: Polipirrol; materiais compósitos; nanopartículas de ouro; complexo Ni(II)-bis(oxamato); supercapacitor flexível.

ABSTRACT

In this work, two polypyrrole-based composites were synthesized using simple methodologies, to apply them as electrodes in supercapacitors. The performance of these devices can be enhanced by improving the stability of charge and discharge cycles, increasing capacitance, and expanding the operating potential window, which are current challenges in developing new materials for supercapacitors. The combination of polypyrrole and gold nanoparticles (AuNP) was achieved through a rapid synthesis in which gold ions were directly reduced on the polymer surface. The effect of reduction time on the electrochemical properties was evaluated through the electrocatalytic properties of the material obtained from the oxidation of ascorbic acid (AA). The presence of AuNP improved the electrocatalysis of AA, reducing the oxidation potential and decreasing the charge transfer resistance. The results also indicated an increase in the electronic transport of the polymer film in the presence of AuNP. However, superoxidation of the polypyrrole occurred when the deposition time exceeded 30 seconds. A deposition time of 15 seconds provided the best result, with the formation of smaller, less agglomerated particles and lower superoxidation of the polypyrrole. The material was evaluated as an electrode in a flexible symmetric supercapacitor with an alginate gel acting as the electrolyte and separator. The device exhibited a specific capacitance of 36.6 F g^{-1} at 0.25 A g^{-1} and showed improved durability compared to polypyrrole after 1000 charge and discharge cycles, with a capacitance retention of 80.4%. The second material, PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ was synthesized by combining polypyrrole with the mononuclear Ni^{II}-bis(oxamato) complex. Characterization revealed that the complex altered the morphology of the polypyrrole, creating a prominent three-dimensional globular structure, with no significant chemical modification identified. The PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ electrode exhibited an expanded potential window and higher current than the pure polypyrrole electrode, resulting in a higher energy storage capacity. The symmetric supercapacitor with alginate gel showed a specific capacitance of 41.6 F g^{-1} at a current density of 0.2 A g^{-1}, with a capacity retention of 97% after 1000 galvanostatic charge and discharge cycles. The synthesis of two different polypyrrole-based materials in this study highlights its versatility and potential application in energy storage.

Keywords: Polypyrrole; composite materials; gold nanoparticles; Ni(II)-bis(oxamato) complex; flexible supercapacitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular de alguns polímeros condutores 19
Figura 2 – Estrutura do polipirrol e formação de polaron e bipolaron 20
Figura 3 – Mecanismo de formação do polipirrol 23
Figura 4 – Esquema representativo das etapas individuais que constituem uma reação de eletrocatálise 25
Figura 5 – Representação esquemática da dupla camada elétrica em uma interface eletroquímica polarizada negativamente 26
Figura 6 – (A) estrutura de um supercapacitor comercial e (b) Esquema representativo dos componentes internos de um supercapacitor, mostrando o eletrodo poroso, separador e eletrólito 28
Figura 7 – Estruturas de gel de alginato em a) Modelos de caixas de ovos inclinadas; B) Estrutura de caixas de ovos e dímeros de caixas de ovos e C) Multímeros de caixas de ovos associados lateralmente. Os círculos vermelhos representam íons Ca^{2+}, e os círculos verdes, íons Na^{+}. Os círculos azuis átomos de oxigênio possivelmente envolvidos na coordenação com Ca^{2+} e As linhas tracejadas azuis representam ligações de hidrogênio. 32
Figura 8 – Representação esquemática de um supercapacitor utilizando hidrogel como eletrólito e separador 32
Figura 9 – Critério de distinção entre materiais EDLC, pseudocapacitivos e baterias 34
Figura 10 – Representação esquemática das propriedades dos supercapacitores à base de polímeros condutores 35
Figura 11 – Estrutura do a) íon oxamato e b) o-fenileno-bis-oxamato (opba) 38
Figura 12 – Estrutura de um complexo com centro metálico M e ligante bis-oxamato 38
Figura 13 – Grafite escolar utilizado como substrato 40
Figura 14 – Malha de aço inoxidável 316 utilizada como substrato 42
Figura 15 – Célula Eletroquímica de Três Eletrodos para experimentos com o eletrólito em gel de alginato de sódio 43
Figura 16 – *Case* flexível impresso em TPU e construção do supercapacitor simétrico utilizando eletrodos de malha de aço inoxidável modificados com PPi/AuNP e eletrólito gel de alginato 44

Figura 17 – *Case* do tipo moeda impresso em PLA e construção do supercapacitor simétrico utilizando eletrodos de malha de aço inoxidável modificados com PPi/Ni[opba]$^{2-}$ e eletrólito gel de alginato 46
Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas em modo de elétrons secundário para (a) eletrodo de grafite; (b) eletrodo modificado com polipirrol; (c) eletrodo modificado com PPi/AuNP 5s; (d) PPi/AuNP 15s; (e) PPi/AuNP 30s e (f) PPi/AuNP 45s 48
Figura 19 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura utilizada para análise química elementar por EDS e (b) mapeamento do elemento ouro por EDS no eletrodo de PPi/AuNP 15s 49
Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para (a) PPi/AuNP 15s; b) PPi/AuNP 30s e (c) PPi/AuNP 45s em campo escuro e (d) PPi/AuNP 15s; (e) PPi/AuNP 30s e (f) PPi/AuNP 45s em campo claro 49
Figura 21 – (a) Espectros de infravermelho para o eletrodo de PPi (linha preta), PPi/AuNP 5s (linha rosa), PPi/AuNP 15s (linha laranja), PPi/AuNP 30s (linha verde) e PPi/AuNP 45s (linha roxa) e (b) Estrutura do PPi superoxidado 51
Figura 22 – Voltametria cíclica para os eletrodos modificados por PPi, PPi/AuNP 15s, PPi/AuNP 30s e PPi/AuNP 45s em PBS, velocidade de varredura 0,02 V s^{-1} 52
Figura 23 – Voltametria cíclica (a) eletrodo PPi (Linha preta) e grafite (linha cinza) em eletrólito PBS, grafite (linha azul) e PPi (linha rosa) em eletrólito PBS contendo 5 mmol L^{-1} de AA. (b) PPi, PPi/AuNP 15s, PPi/AuNP 30s e PPi/AuNP 45s em PBS contendo 5 mmol L^{-1} de AA. Velocidade de varredura 0,02 V s^{-1}.....53
Figura 24 – (a) Diagramas de Nyquist de PPi, PPi/AuNP 15s, PPi/AuNP 30s e PPi/AuNP 45s em PBS contendo 5 mmol L^{-1} de AA em potencial dc de 0,4 V; (b) Circuito equivalente usado para ajustar os dados resultantes da EIE, e (c) O modelo de linha de transmissão (LT) dentro do poro do eletrodo 55
Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para PPi em (a), (b) e (c) e para PPi/AuNP em (d), (e) e (f). As imagens (b) e (e) foram adquiridas em modo de elétrons retroespalhados, enquanto as demais (a, c, d e f) em modo de elétrons secundários.....58

Figura 26 – Voltametria cíclica para os eletrodos modificados por PPi e PPi/AuNP 15s em eletrólito gel na (a) ausência e (b) Presença de ácido ascorbico. velocidade de varredura 0,02 V s^{-1} 59
Figura 27 – Gráficos de Nyquist para PPi e PPi/AuNP obtidos em (a) eletrólito gel em potencial -0,1 V e (b) eletrólito gel com ácido ascórbico em potencial 0,4 V 60
Figura 28 – Circuito equivalente usado para ajustar os dados resultantes da EIE para PPi e PPi/AuNP em substrato de malha de aço avaliados em eletrólito gel 60
Figura 29 – Curvas galvanostáticas de carga e descarga a 1 A g^{-1} para PPi e PPi/AuNP em (a) Eletrólito gel e (b) eletrólito gel com ácido ascórbico 62
Figura 30 – Esquema representativo da reação de oxidação do ácido ascórbico 63
Figura 31 – curvas galvanostáticas de carga e descarga em diferentes densidades de corrente para PPi/AuNP em (a) Eletrólito gel e (b) eletrólito gel com ácido ascórbico 63
Figura 32 – Curvas galvanostáticas de carga e descarga a 1 A g^{-1} para PPi/AuNP em Eletrólito gel com e sem ácido ascórbico com limite de descarga de -0,75 V 64
Figura 33 – Voltametria cíclica para dispositivos simétricos de PPi e PPi/AuNP. velocidade de varredura 0,02 V s^{-1} 66
Figura 34 – (a) Curvas galvanostáticas em diferentes densidades de carga e (b) voltametria cíclica para diferentes taxas de varredura para o dispositivo simétrico de PPi/AuNP 67
Figura 35 – Capacitância e resistência ôhmica para diferentes densidades de corrente e capacitância para diferentes taxas de varredura para o dispositivo simétrico de PPi/AuNP 67
Figura 36 – Avaliação da degradação e Retenção da capacitância inicial para dispositivo simétrico de PPi e PPi/AuNP 69
Figura 37 – (a) Dispositivo plano e (b) dispositivo curvado sob tensão aplicada para teste de desempenho e flexibilidade 70
Figura 38 – (a) Voltametria cíclica a 0,02 V s^{-1} e (b) Gráficos de nyquist para o dispositivo simétrico de PPi/AuNP nas três condições: forma plana inicial, curvada e plana após remoção da tensão 70
Figura 39 – Curvas galvanostáticas para o dispositivo simétrico de PPi/AuNP nas três condições: forma plana inicial, curvada e plana após remoção da tensão (A) 0,5 A g^{-1} e (B) 1,5 A g^{-1} 71

Figura 40 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas em modo de elétrons secundário para (a-b) PPi e (c-d) PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ e imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro para (e-f) PPi/[Ni(opba)]^{2} 73
Figura 41 – Espectros de infravermelho para o eletrodo de PPi (linhaverde), PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ (linha rosa) E [^{n}Bu$_4$N]$_2$[Ni(opba)] (linha azul)..... 74
Figura 42 – (a) Transientes de corrente *versus* tempo para a polimerização dos materiais PPi e PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$. Deconvolução de J_{total} nas contribuições de J_{PO} e J_{3D} para a polimerização de (b) PPi e (c) PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ 75
Figura 43 – estruturas otimizadas para (a) cadeia PPi, (b) cadeia PPi em interação com [Ni(opba)]$^{2-}$, (c) duas cadeias PPi empilhadas através de interações π-π e (d) duas cadeias PPi em interação com dois ânions [Ni(opba)]$^{2-}$..... 78
Figura 44 – Voltametria cíclica para os eletrodos modificados por (a) PPi e (b) PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} e velocidade de varredura 0,02 V s^{-1} 79
Figura 45 – Voltametria cíclica com velocidade de varredura 0,02 V s^{-1} e Diagramas de Nyquist para PPi e PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} 80
Figura 46 – (a) Curvas galavanostáticas de carga e descarga e (b) detalhe da descarga para PPi e PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} 81
Figura 47 – Curvas galvanostáticas de carga e descarga em diferentes densidades de corrente para (a) PPi e (b) PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ em Na_2SO_4 1 mol L^{-1}..... 82
Figura 48 – Capacitância específica em diferentes densidade de corrente para PPi e PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$..... 83
Figura 49 – Diferentes potenciais de corte para o dispositivo simétrico de PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ em (a) Voltametria cíclica com velocidade de varredura 0,02 V s^{-1} e (b) Curvas galvanostáticas de carga e descarga..... 84
Figura 50 – Voltametria cíclica para diferentes taxas de varredura para o dispositivo simétrico de PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$..... 84
Figura 51 – (a) Capacitância e resistência ôhmica para diferentes densidades de corrente e (b) retenção da capacitância inicial para o dispositivo simétrico de PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$..... 85
Figura 52 – Gráfico de Ragone para PPi/Ni[opba]$^{2-}$; PPi/AuNP e para trabalhos da literatura 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de potencial para oxidação do ácido ascórbico em PBS para os diferentes materiais avaliados 54
Tabela 2 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de EIE para os eletrodos de PPy/AuNP em substrato de grafite 56
Tabela 3 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de EIE para para PPi e PPi/AuNP em substrato de malha de aço avaliados em eletrólito gel 61
Tabela 4 – Valores de capacitância específica e eficiência coulombica para PPi e PPi/AuNP em eletrólito gel com e sem ácido ascórbico 65
Tabela 5 – Valores de capacitância específica, queda ôhmica e eficiência coulombica para dispositivo simétrico de PPi e PPi/AuNP 68
Tabela 6 – Parâmetros obtidos do ajuste dos cronoamperogramas ao modelo teórico 77
Tabela 7 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de EIE para para PPi e PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} 80
Tabela 8 – Comparação entre supercapacitores usando materiais híbridos com PPi e dispositivos desenvolvidos neste estudo (PPi/AuNP e PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ 86

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AA	- Ácido ascórbico
$Ag/AgCl/Cl^-$	- Eletrodo de Referência Prata/Cloreto de Prata
ALG	- Gel de alginato de sódio
ATR	- do inglês *Attenuated Total Reflectance* ou Reflectância Total Atenuada
AuNP	- Nanopartículas de ouro
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	- Cloreto de cálcio di-hidratado
CoN_4	- Complexo de cobalto Co-amidomacrocíclico
CPE	- do inglês *Constant Phase Element* ou Elemento de Fase Constante
dc	- do inglês *direct current*, ou corrente contínua
EDLC	- do inglês *Electrical Double Layer Capacitor* ou Capacitor de Dupla Camada Elétrica
EDS	- Espectroscopia de Dispersão de Energia
EIE	- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTIR	- do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* ou Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GCD	- Curvas de carga e descarga galvanostáticas
$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	- Ácido tetracloroáurico(III) tri-hidratado
HNO_3	- Ácido nítrico
HOMO	- do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital* ou Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
KBr	- Brometo de potássio
KCl	- Cloreto de potássio
$K_3[Fe(CN)_6]$	- Ferricianeto de potássio
KH_2PO_4	- Fosfato de potássio monobásico
KNO_3	- Nitrato de potássio
LUMO	- do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* ou Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
$NaC_6H_7O_6$	- Alginato de sódio

NaCl	- Cloreto de sódio
Na_2HPO_4	- Fosfato de sódio
Na_2SO_4	- Sulfato de sódio
$[nBu_4N]_2[Ni(opba)]$	- Sal de complexo de níquel: bis(tetra-n-butilamônio)(o-fenileno-(bis-oxamato))níquel(II)
opba	- o-fenileno-bis-oxamato
PANI	- Polianilina
PBS	- do inglês *Phosphate-Buffered Saline* ou Solução Salina Tampão Fosfato
PEDOT	- Polietilenodioxitiofeno
PEG	- Polietilenoglicol
PPi	- Polipirrol
PPi/AuNP	- Material compósito de polipirrol com nanopartículas de ouro
PPi/AuNP 5s	- Material compósito de polipirrol com nanopartículas de ouro com redução do ouro em 5 segundos
PPi/AuNP 15s	- Material compósito de polipirrol com nanopartículas de ouro com redução do ouro em 15 segundos
PPi/AuNP 35s	- Material compósito de polipirrol com nanopartículas de ouro com redução do ouro em 30 segundos
PPi/AuNP 45s	- Material compósito de polipirrol com nanopartículas de ouro com redução do ouro em 45 segundos
PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$	- Material compósito de polipirrol com o- fenileno-(bis-oxamato)níquel(II)
PT	- Politiofeno
PLA	- Ácido polilático
PVA	- Poli(vinil álcool)
SOMO	- do inglês *Singly Occupied Molecular Orbital* ou Orbital Molecular Singletamente Ocupado
TPU	- Poliuretano termoplástico
VC	- Voltametria cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

σ - ligação simples

π - ligação dupla

Δ - variação entre valor final e inicial

® - marca registrada

η - eficiência coulômbica

E - densidade de energia

I - corrente

IR - queda ôhmica

J_{3D} - densidade de corrente de nucleação tridimensional

J_{PO} - densidade de corrente de oxidação

J_{total} - densidade de corrente total

m - massa do eletrodo

n_{dl} - fator de idealidade da dupla camada elétrica

n_{lf} - fator de idealidade em baixa frequência

P - densidade de potência

Q_{dl} - parâmetro associado à capacitância da dupla camada elétrica

Q_{lf} - parâmetro associado à capacitância em baixa frequência

Rs - resistência em série

R_{ct} - resitência de transferência de carga

r_{pol} - resistência do polímero

t - tempo de descarga

V_{min} - Valor de potencial mínimo

V_{max} - Valor de potencial máximo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
1.1 OBJETIVO 17
1.1.1 Objetivos específicos 17
2 REVISÃO DE LITERATURA 18
2.1 POLÍMEROS CONDUTORES 18
2.1.1 Polipirrol 22
2.1.2 Propriedades eletrocatalíticas dos polímeros condutores 24
2.2 SUPERCAPACITORES 27
2.2.1 Eletrólito 30
2.2.2 Material de Eletrodo 33
2.2.2.1 Polímeros condutores com complexos 37
3 MATERIAL E MÉTODOS 39
3.1 REAGENTES 39
3.2 EQUIPAMENTOS 39
3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PPi/AuNP EM SUBSTRATO DE GRAFITE 40
3.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PPi/AuNP EM SUBSTRATO DE MALHA DE AÇO 41
3.5 CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITOR FLEXÍVEL SIMÉTRICO COM PPi/AuNP 43
3.6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ EM SUBSTRATO DE MALHA DE AÇO 45
3.7 CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITOR SIMÉTRICO COM PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ 45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 47
4.1 MATERIAL COMPÓSITO PPi/AuNP EM SUBSTRATO DE GRAFITE 47
4.1.1 Caracterização por microscopia eletrônica 47
4.1.2 Caracterização por espectroscopia de infravermelho 50
4.1.3 Propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas de PPi/AuNP em substrato de grafite 51
4.2 MATERIAL COMPÓSITO PPi/AuNP EM SUBSTRATO DE MALHA DE AÇO 57
4.2.1 Caracterização por microscopia eletrônica 57
4.2.2 Propriedades eletroquímicas de PPi/AuNP em substrato de malha de aço 58
4.2.2.1 Curvas de carga e descarga galvanostáticas para PPi/AuNP 62

4.2.3 Supercapacitor flexível simétrico com PPi/AuNP.....65
4.2.3.1 Testes de flexibilidade para o supercapacitor simétrico de PPi/AuNP 69
4.3 MATERIAL COMPÓSITO PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ EM SUBSTRATO DE MALHA DE AÇO71
4.3.1 Caracterização por microscopia eletrônica.....72
4.3.2 Caracterização por espectroscopia de infravermelho 74
4.3.3 Propriedades eletroquímicas de PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ 75
4.3.3.1 Curvas de carga e descarga galvanostáticas para PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ 81
4.3.4 Supercapacitor simétrico com PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ 83
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....88
REFERÊNCIAS.....89

1 INTRODUÇÃO

A transição energética necessita significativamente da criação de novos materiais. Estima-se que até 2050 as energias renováveis dominarão o setor de energia, com materiais representando 50-70% do volume de negócios do mercado de energia. Materiais inovadores são essenciais no desenvolvimento de soluções de armazenamento de energia, contribuindo assim para a criação de um sistema de energia integrado e confiável.[1]

Os supercapacitores são dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia que apresentam alta densidade de potência, carga e descarga rápidas e longo ciclo de vida, se apresentando como uma possibilidade para potencializar os novos sistemas de armazenamento de energia. A combinação de baterias com supercapacitores oferece uma solução promissora ao unir alta densidade de energia e potência, tornando-se ideal para tecnologias de comunicação via satélite. Na medicina, os micro-supercapacitores representam um avanço significativo em dispositivos médicos implantáveis, tanto para uso humano quanto veterinário. No setor espacial, a integração de supercapacitores com painéis solares marca um grande progresso no armazenamento de energia, sendo importante para atender às exigências de missões de alta demanda. Em termos de dispositivos eletrônicos, as telas curvas e os dispositivos vestíveis demandam por sistemas de armazenamento de energia leves, finos e flexíveis, abrindo espaço para novos supercapacitores que apresentem estas propriedades. No entanto, apesar dessas vantagens, os supercapacitores atuais ainda apresentam limitações como a baixa densidade de energia, baixa tensão de operação e elevada taxa de autodescarga.[2]

Neste contexto, surgem oportunidades para o desenvolvimento de novos materiais para supercapacitores, com o objetivo de aprimorar os processos de transferência de carga, aumentar a densidade de energia e potência, prolongar sua vida útil e reduzir custos e impactos ambientais, tornando-os mais competitivos e sustentáveis.[2,3]

Materiais à base de polímeros condutores, como o polipirrol, oferecem novas possibilidades industriais, especialmente devido às suas vantagens em termos de facilidade e versatilidade de síntese, leveza e flexibilidade. Além disso, a combinação com o uso de eletrólitos em gel viabiliza a construção de supercapacitores flexíveis e possibilita o desenvolvimento de dispositivos vestíveis, trazendo benefícios por meio de um armazenamento de energia mais eficiente.[3]

Os desafios tecnológicos do uso do polipirrol como eletrodo de supercapacitor encontra sua principal limitação na sua baixa estabilidade cíclica, causada pela expansão e contração das cadeias poliméricas durante os ciclos de carga e descarga, o que pode levar a

falhas mecânicas e diminuir a durabilidade dos eletrodos. Por outro lado, quando utilizados em compósitos, o desempenho eletroquímico é aprimorado, com maior capacidade de armazenamento de carga e transporte de elétrons mais eficiente. Além disso, a combinação com outros materiais tem mostrado potencial para melhorar a estabilidade cíclica, ao evitar a aglomeração dos polímeros e aumentar a área de contato com o eletrólito.[3,4]

Neste contexto, este trabalho propõe a síntese de materiais compósitos à base de polipirrol, com o objetivo de aumentar a densidade de energia, a tensão de operação e aprimorar a estabilidade cíclica dos eletrodos, contribuindo para o avanço científico na tecnologia de materiais e na aplicação de polímeros condutores no armazenamento de energia.

1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de materiais compósitos à base de polipirrol a partir de sínteses simples, visando a otimização do desempenho eletroquímico para aplicação em supercapacitores.

1.1.1 Objetivos específicos

- Síntese simples e rápida de compósitos de polipirrol para modificação de eletrodos;
- Determinação da melhor condição de síntese dos materiais compósitos à base de polipirrol PPi/AuNP e PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$;
- Caracterização química e morfológica dos materiais sintetizados a partir de análises espectrofotométricas e microscopia eletrônica;
- Caracterização eletroquímica dos materiais sintetizados a partir de técnicas como voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas galvanostáticas de carga e descarga;
- Avaliação do desempenho dos materiais sintetizados quanto às propriedades eletrocatalíticas e de armazenamento de energia;
- Construção e caracterização de dispositivo supercapacitor flexível com eletrólito em gel.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste item será apresentada uma revisão bibliográfica atualizada abordando fundamentalmente os polímeros condutores, com foco no polipirrol. A revisão abordará a relevância científica e tecnológica desses materiais, com ênfase em suas aplicações como componentes de supercapacitores.

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores constituem uma classe de materiais que tem ampliado significativamente as possibilidades no campo dos dispositivos elétricos. Isso se deve às suas propriedades únicas que permitem combinar as características dos polímeros, como resistência mecânica e flexibilidade, com a capacidade de condução elétrica. A importância destes materiais em termos de aplicações práticas e de desenvolvimento interdisciplinar entre química e física motivou a escolha do Prêmio Nobel de Química no ano 2000. Os laureados foram o físico Alan J. Heeger e os químicos Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, reconhecidos "pela descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores" [5]. Diferentemente dos polímeros convencionais, os polímeros condutores são estruturas orgânicas que podem transitar de isolantes para condutores, podendo alcançar valores de condutividade elétrica próxima aos dos metais quando expostos a agentes oxidantes ou redutores.[6,7]

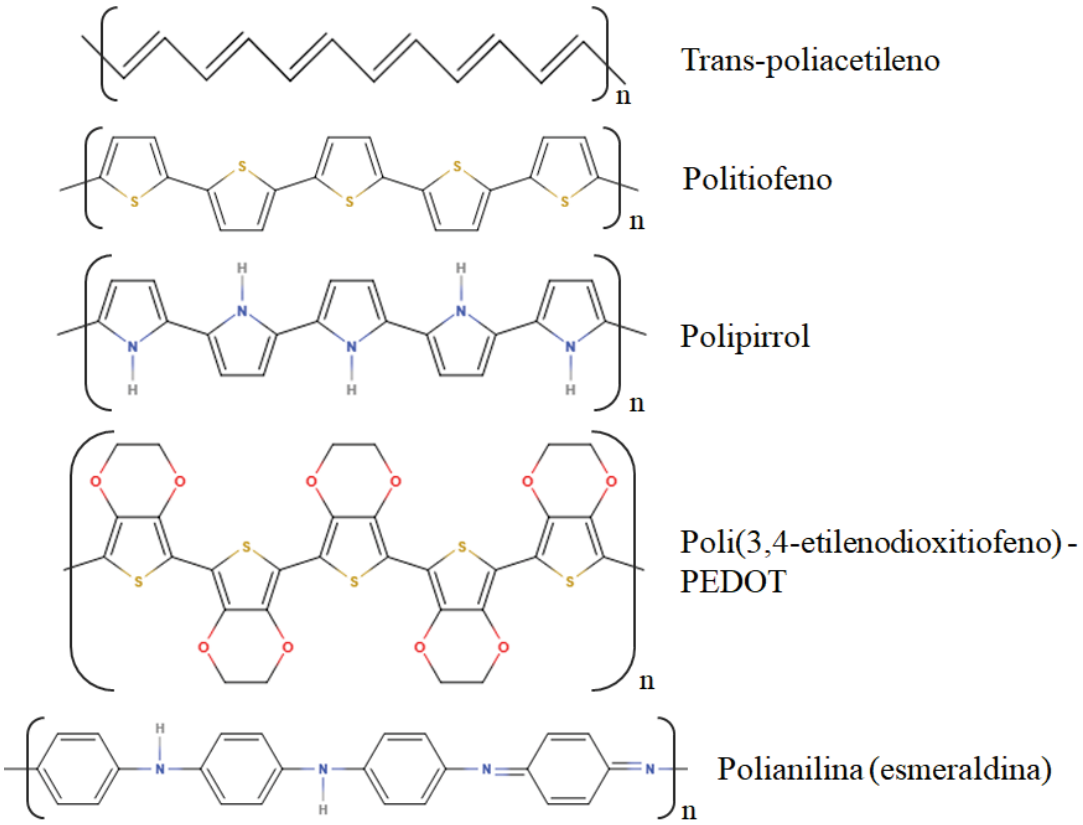
A capacidade de um material conduzir eletricidade está diretamente ligada à sua estrutura eletrônica. Na física do estado sólido, a teoria de bandas classifica os materiais em condutores, isolantes e semicondutores. Nos condutores, as bandas de valência e condução se sobrepõem, permitindo o movimento livre dos elétrons. Nos semicondutores, a lacuna de energia é pequena o suficiente para que os elétrons a atravessem, possibilitando a condução elétrica. Nos isolantes, a lacuna de energia é grande, impedindo o movimento dos elétrons e a condução de corrente.[8,9]

No entanto, a teoria de bandas não é uma descrição adequada para a condutividade dos polímeros condutores. Em vez disso, os estudos das propriedades de transporte de cargas geralmente se concentram em abordagens moleculares, considerando a conjugação eletrônica, cargas deslocalizadas e outras características específicas dos materiais orgânicos.[9–11]

A presença de ligações conjugadas, ou seja, ligações simples (σ) e duplas (π) alternadas na cadeia polimérica é a principal característica dos polímeros condutores. Enquanto a ligação sigma é forte e contém mais elétrons localizados, a ligação π, é mais fraca e contém elétrons

menos localizados. Por isso, devido à mobilidade dos elétrons, as duplas conjugadas promovem a superposição das nuvens eletrônicas que contribuem para o processo de condução.[12,13] Na Figura 1 são apresentadas a estrutura de alguns exemplos de polímeros condutores, nos quais são evidentes as duplas conjugadas.

FIGURA 1 – ESTRUTURA MOLECULAR DE ALGUNS POLÍMEROS CONDUTORES



FONTE: A autora (2024).

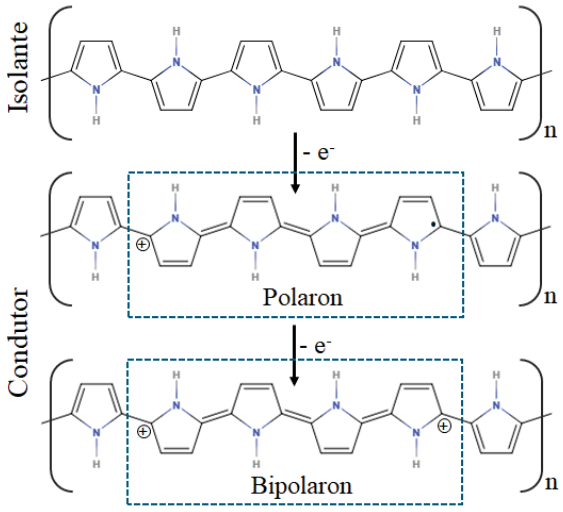
No entanto, apenas a estrutura conjugada ainda não é suficiente para torná-lo um material condutor. A propriedade condutora só passa a existir, por meio de processos de dopagem, ou seja, a partir de reações de oxidação ou redução na cadeia polimérica, seguida da incorporação de cargas. Elétrons de caráter π podem ser removidos ou adicionados com relativa facilidade para formar um íon polimérico sem que ocorra a quebra das ligações σ e mantendo a cadeia polimérica [7]. A dopagem leva à formação de cargas localizadas, sendo vantajoso do ponto de vista energético posicionar a carga formada e promover uma distorção local (relaxamento) na estrutura da rede ao redor dessa carga. Este processo resulta no aparecimento de estados eletrônicos no *band gap*.[7,12,14]

Resumidamente, o papel do dopante é contrabalancear a remoção ou adição de elétrons ao polímero, a dopagem *p* corresponde a uma oxidação e dopagem *n* corresponde a uma redução. Para manter a eletroneutralidade, os contraíons se difundem no filme durante o carregamento e para fora do polímero durante o descarregamento [10]. Como a mobilidade dos contraíons é limitada, se faz necessária uma alta dopagem e alta concentração de contraíons para que condutividade do material prevaleça[15]. A condutividade final do polímero reflete a mobilidade do transportador de carga dentro dos segmentos conjugados de uma única cadeia de polímero e a transferência de carga entre as cadeias individuais, contrabalanceada pela presença do dopante.[9,12,14]

A compreensão da condutividade em polímeros pode ser também explicada considerando os conceitos físicos de *polaron*, *bipolaron* e *soliton*, que se referem ao comportamento dos portadores de carga. Esses conceitos estão relacionados à formação de estados eletrônicos excitados e à alteração do nível de Fermi.[9–11,15]

No caso do polipirrol, durante a oxidação, a remoção de um elétron gera um polaron, que é caracterizado por uma redistribuição local dos elétrons π, associada a um cátion radical e a uma distorção na estrutura do polímero. À medida que a oxidação avança, a retirada de um segundo elétron forma um bipolaron, neste caso um par de cargas com spin zero que é mais estável do que dois polarons. Os bipolarons, que se estendem por três a quatro unidades monoméricas, são responsáveis pela condução elétrica do polipirrol, criando estados eletrônicos na banda proibida, facilitando a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução.[9] A Figura 2 apresenta estas estruturas.

FIGURA 2 – ESTRUTURA DO POLIPIRROL E FORMAÇÃO DE POLARON E BIPOLARON



FONTE: A autora (2024).

As condições de síntese para a obtenção de polímeros condutores afetam as propriedades gerais do material, como o comportamento eletroquímico, a resistência elétrica e a vida útil dos eletrodos modificados. Os efeitos podem estar relacionados a mudanças eletrônicas ou morfológicas. Essas condições incluem a influência do dopante, a metodologia (química ou eletroquímica) de síntese, o substrato de deposição, o eletrólito empregado e outras abordagens

Os polímeros condutores podem ser preparados usando métodos químicos e eletroquímicos de polimerização.

O primeiro polímero condutor a ser sintetizado, poliacetileno, foi preparado quimicamente a partir da oxidação do acetileno usando um catalisador Ziegler-Natta seguida da exposição a vapores de halogênio.[15,16]A polimerização química pode ser realizada expondo os monômeros, tais como a anilina e o pirrol, a substâncias oxidantes, tais como cloreto férrico, perclorato de ferro ou persulfato de amônio, normalmente em um ambiente ácido. A morfologia a condutividade do material obtido tem profunda influência na concentração do agente oxidante. A abordagem é mais indicada quando grandes quantidades de polímero são desejadas.[15,17,18]

A polimerização eletroquímica, por sua vez, é a melhor escolha para a formação de um filme polimérico depositado diretamente na superfície do eletrodo.[15] Além disso é um método simples e rápido com menos necessidade de reagentes como agentes oxidantes e catalisadores. A polimerização pode ser realizada no modo potenciostático, galvanostático ou por voltametria cíclica com o potencial anódico limite suficientemente positivo.[15,19] Em relação às desvantagens desta metodologia, destaca-se a insolubilidade de alguns monômeros em solventes orgânicos e a necessidade de um substrato condutor para que ocorra a deposição.[19]

O principal parâmetro da eletropolimerização é o valor de potencial aplicado, seja em metodologia estática ou dinâmica. Os potenciais de oxidação mais elevados levam à formação de intermediários altamente carregados e reativos, o que pode resultar em defeitos estruturais e na formação de materiais reticulados (ligações cruzadas entre cadeias). Por outro lado, em potenciais mais baixos, os intermediários gerados possuem menor carga, limitando a polimerização a formação de oligômeros. A temperatura também desempenha um papel importante, influenciando tanto a cinética quanto as propriedades finais do polímero. Em temperaturas mais baixas, as reações de acoplamento e a eliminação de prótons tornam-se mais lentas. De forma geral, em temperaturas mais altas tem-se um polímero menos condutor.[11]

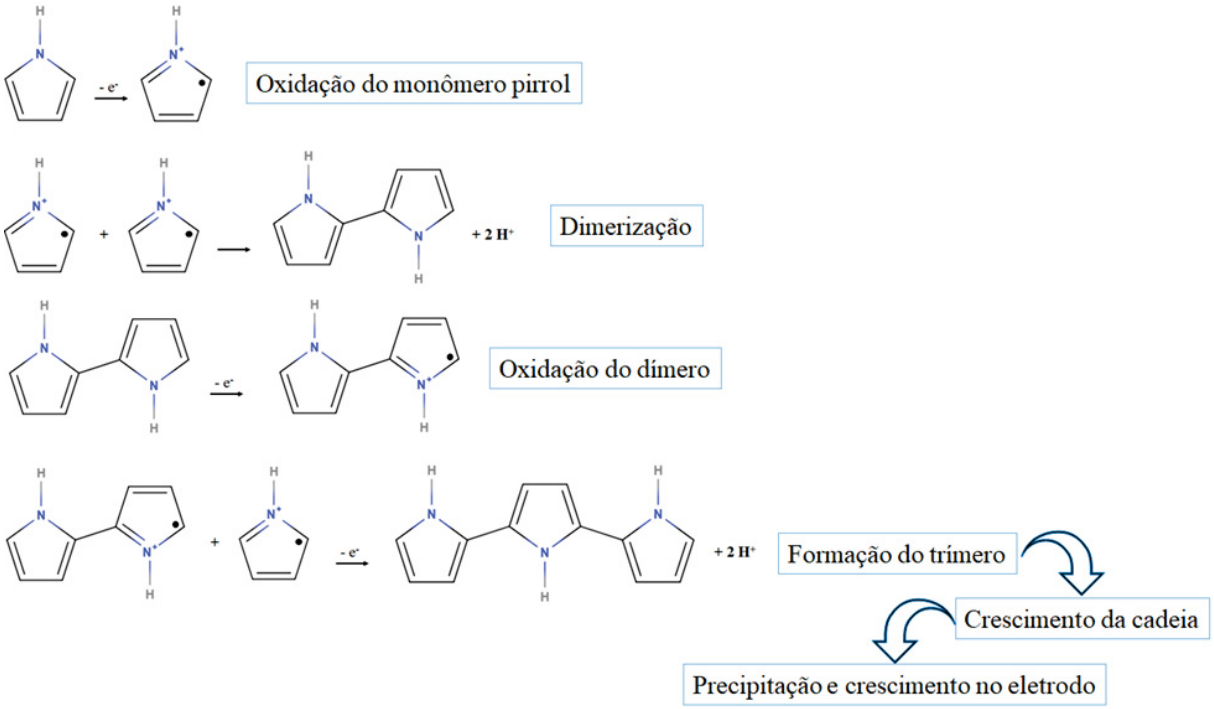
2.1.1 Polipirrol

O polipirrol (PPi) é um dos polímeros condutores mais estudados, reconhecido por suas vantagens, como síntese simples, baixa toxicidade, boa estabilidade química, excelentes propriedades mecânicas e alta condutividade. Essas características fazem do PPi um candidato promissor para produção industrial e aplicações em diversos setores. Quanto às desvantagens, o PPi apresenta uma estrutura amorfa com baixa solubilidade e limitada ductilidade mecânica, o que o torna insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e dificulta o processamento em formas específicas, limitando algumas de suas aplicações práticas.[20]

Ainda sobre a facilidade de síntese, vale destacar que o polipirrol pode ser sintetizado por meio de diferentes métodos, desde eletropolimerização até eletrofiação, que possibilitam a produção de nanomateriais em diferentes formas. Além disso, pode ser sintetizado em diferentes eletrólitos e diferentes valores de pH, bem como apresenta grande facilidade na preparação de compósitos.[6,20,21]

O primeiro mecanismo de síntese do polipirrol foi proposto por Diaz[22,23] e está apresentado na Figura 3. A ideia sugeriu o mecanismo em analogia aos processos de polimerização radicalar ou iônica. Na polimerização do pirrol, os monômeros são oxidados e formam um cátion radical. Em seguida, dois cátions radicais dimerizam com a formação de uma ligação σ entre dois átomos de carbono com hibridização sp^3. A perda de dois prótons restaura a aromaticidade do dímero.[22] O mecanismo descrito até aqui é bastante difundido na literatura, porém para as etapas subsequentes diferentes abordagens são sugeridas.[19,24,25] Segundo o mecanismo de Diaz, a maior conjugação do dímero formado torna mais fácil a sua oxidação, se comparado ao monômero, portanto, o dímero é imediatamente oxidado ao seu cátion, passando por uma próxima etapa de acoplamento com um cátion radical monomérico, e então ocorre a formação do trímero. A reação de propagação em cadeia ocorre, envolvendo um efeito cascata de reação com os oligômeros e o monômero.[11,22]

FIGURA 3 – MECANISMO DE FORMAÇÃO DO POLIPIRROL



FONTE: A autora (2024).

A formação dos oligômeros de cadeia mais longa e do polímero permanece em discussão, pois há incertezas quanto à reação ocorrer entre o oligômero e o radical catiônico do monômero ou de um oligômero semelhante.[19] A segunda possibilidade parece ser mais aceita e a primeira mais improvável que ocorra.[11,19] As explicações para a maior tendência para a reação entre oligômeros podem estar relacionadas à velocidade de dimerização extremamente alta de cátions radicais, mesmo em baixas concentrações, portanto, a dimerização deve ser dominante durante a polimerização. Além disso, a eliminação de prótons do dímero deve ser a etapa determinante da velocidade de reação e a acidez diminui com o aumento da cadeia, devido ao efeito estabilizador da carga no oligômero conjugado (maior conjugação). Ademais, o crescimento da cadeia polimérica baseado no acoplamento sucessivo do cátion monomérico com a cadeia necessita de bases suficientemente fortes para a eliminação de prótons.[11,19]

Do ponto de vista da formação do filme no eletrodo, o monômero de partida é oxidado no eletrodo e oligômeros solúveis são formados na camada de difusão. Após a saturação desta região, inicia-se a nucleação e o crescimento dos polímeros condutores na superfície do eletrodo. Durante a deposição no eletrodo, o mecanismo pode sofrer alterações devido à sobreposição dos núcleos em crescimento. Quanto à morfologia, o crescimento rápido vai

favorecer a forma de "couve-flor" na superfície do eletrodo e a deposição mais lenta, camadas mais planas de filme.[19]

2.1.2 Propriedades eletrocatalíticas dos polímeros condutores

A alta condutividade e as propriedades eletroativas dos polímeros condutores conferem-lhes a capacidade de catalisar determinadas reações redox [26]. Quando um filme polimérico é depositado na superfície do eletrodo pode-se aprimorar significativamente a cinética dos processos eletroquímicos de espécies em solução.[27]

O termo eletrocatálise foi sugerido por Grubb em 1963 como sendo "o aumento na taxa da reação eletroquímica por uma substância não consumida na reação, chamada de eletrocatalisador".[28] A diferença entre a catálise convencional heterogênea e a eletrocatálise está na influência do potencial aplicado na taxa de reação e na presença da dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito.[29]

Sendo assim, o conceito de eletrocatálise pode ser aplicado às reações na qual a superfície de um eletrodo está envolvida. As reações eletroquímicas que ocorrem nas interfaces são governadas pela interação do eletrodo com a solução, mas há também o efeito adicional produzido pelo potencial externo aplicado, de modo que o nível de Fermi do reagente pode ser facilmente ajustado em relação ao nível de Fermi do eletrodo.[30]

A presença de um eletrocatalisador não altera a termodinâmica da reação, mas diminui a energia de ativação necessária para que a reação ocorra mais rapidamente, diminuindo o sobrepotencial de reação.[29] O sobrepotencial pode ser definido pela diferença entre o valor do potencial de equilíbrio (potencial termodinâmico) para uma determinada reação e o potencial no qual a reação ocorre em uma corrente específica. Ou seja, o sobrepotencial é o potencial extra que deve ser aplicado e é a verdadeira força motriz para que uma reação eletroquímica ocorra.[29,31]

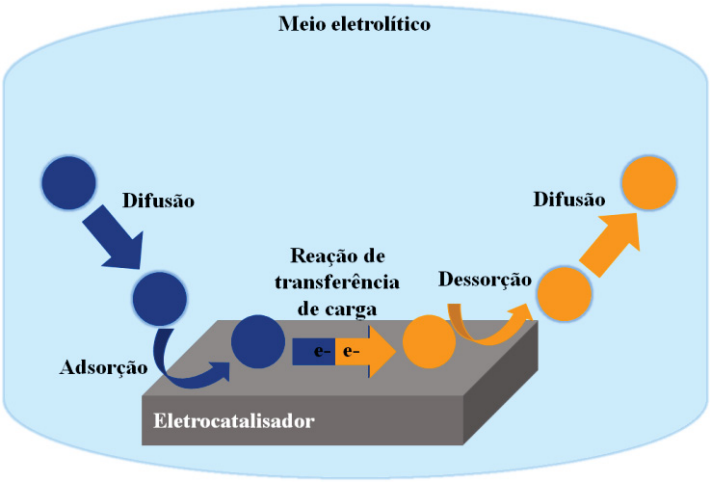
Portanto, um bom material para ser utilizado como eletrocatalisador deve promover um baixo sobrepotencial, diminuindo a energia necessária para que ocorra a reação e a determinação do valor do sobrepotencial é o primeiro passo na determinação da taxa da reação eletroquímica.[29] Resumidamente, as formas práticas de se medir a eletrocatálise são: comparar os valores de densidade corrente em um determinado sobrepotencial ou comparar os valores de sobrepotencial em uma densidade de corrente comum.[32]

Podem ser encontradas situações em que não se observa a diminuição do valor do sobrepotencial em comparação com eletrodos convencionais, mas sim um aumento na corrente

elétrica. A densidade de corrente está associada à área superficial real do eletrodo. A nanotecnologia fornece uma abordagem para aumentar a densidade de corrente através do aumento da área superficial real, mantendo a área geométrica constante.[31] Nestes casos, não se deve atribuir ao efeito eletrocatalítico, mas sim ao aumento da área eletroativa ou a efeitos adicionais como o aumento da dupla camada elétrica e da difusão das espécies.

Dado que a reação catalítica se desenrola na interface entre a superfície acessível do eletrodo e a solução (eletrólito), as etapas físico-químicas que compõem um processo eletrocatalítico abrangem a difusão, adsorção, a reação de transferência de carga e a dessorção, conforme ilustrado na Figura 4.

FIGURA 4 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS ETAPAS INDIVIDUAIS QUE CONSTITUEM UMA REAÇÃO DE ELETROCATÁLISE

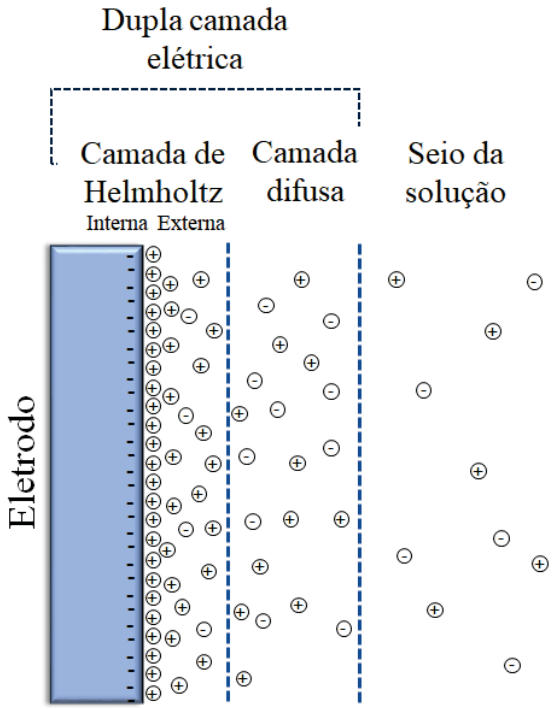


FONTE: A autora (2024).

Os reagentes são transportados por difusão até a superfície do eletrodo e se seguem as etapas de adsorção, reação de transferência de carga e dessorção na camada de Helmholtz.

A camada de Helmoltz pode se dividir na chamada camada interna de Helmoltz e na camada externa de Helmoltz,, representadas na Figura 5. A camada interna consiste em moléculas ou íons diretamente adsorvidos na superfície do eletrodo e a camada externa é formada pelo íon atraído eletrostaticamente pelo eletrodo, mas ainda sendo coordenado por uma camada de moléculas de solvente.[31]

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA EM UMA INTERFACE ELETROQUÍMICA POLARIZADA NEGATIVAMENTE



FONTE: A autora (2024).

A adsorção desempenha um papel importante na taxa de uma reação eletroquímica e em alguns casos, pode ser a etapa determinante da velocidade. A adsorção no material eletrocatalítico deve ter um bom compromisso entre a força da adsorção e de dessorção. De acordo com o princípio de Sabatier "um catalisador ideal deve ligar-se ao reagente com uma força intermediária que não seja nem muito fraca nem muito forte.[31,33]

Após a adsorção das espécies na superfície do eletrodo, desencadeia-se a reação de transferência de carga entre o eletrodo e os íons em solução, resultando na oxidação ou redução dos reagentes, dependendo da natureza da reação eletrocatalítica.[31] Por fim, os produtos da reação eletrocatalítica também são sujeitos ao transporte de massa até o seio da solução. À medida que os reagentes são consumidos na superfície do eletrodo, os produtos são transportados por difusão, cuja força eletromotriz é a diferença de concentração.[34]

Além da difusão das espécies em solução para a superfície do eletrodo, onde ocorre a reação, no caso dos eletrodos modificados por polímeros condutores, este processo é acompanhado pela difusão das espécies dentro do filme, pelo movimento de íons para compensar a carga dentro do filme e, também, pelas possíveis mudanças conformacionais da estrutura. A velocidade deste processo é determinada por muitos fatores e em comparação com

reações direta em eletrodos de carbono ou metálicos, o mecanismo de reação pode ser mais complicado de se determinar.[27]

Quanto à localização do processo eletrocatalítico, existem três possibilidades. A primeira considera que a transferência de carga no polímero condutor é muito mais rápida do que a transferência de massa e a conversão eletroquímica das espécies reagentes. Neste caso, o processo eletrocatalítico acontecerá na interface externa entre o polímero condutor e a solução.[27]

Por outro lado, se a transferência de massa e a reação eletroquímica forem mais rápidas do que a transferência de elétrons no polímero condutor, o processo eletrocatalítico ocorrerá na interface entre o polímero condutor e o substrato interno, desde que a camada de polímero condutor seja suficientemente permeável para permitir a entrada das espécies reagentes e íons da solução. No terceiro caso, quando os processos acontecem a uma taxa comparável, o processo eletrocatalítico fica dentro da camada de polímero condutor. A profundidade dependerá do equilíbrio entre a transferência de carga e a transferência de massa, além da taxa de conversão eletrocatalítica.[27]

Devido à complexidade dos processos envolvidos e à diversidade de mecanismos de reação, a interpretação das respostas voltamétricas e do comportamento cinético de eletrodos de polímeros condutores é uma tarefa desafiadora e não trivial.[26,27]

Na literatura podem ser encontrados estudos de aplicação de polímeros condutores em sensores eletroquímicos, baseados no fenômeno de eletrocatálise[35] e abordando a importância da estratégia de síntese no comportamento eletrocatalítico de materiais a base de polímeros condutores.[36] Pesticidas como os nitrofenóis podem ser determinados através da reação de redução catalisada em eletrodos de polímeros condutores,[37–41] moléculas como ácido ascórbico, dopamina e glicose[42–48] também podem ser determinadas por eletrodos de polímeros, bem como o controle da concentração de peróxido de hidrogênio foi relatado.[49,50]

2.2 SUPERCAPACITORES

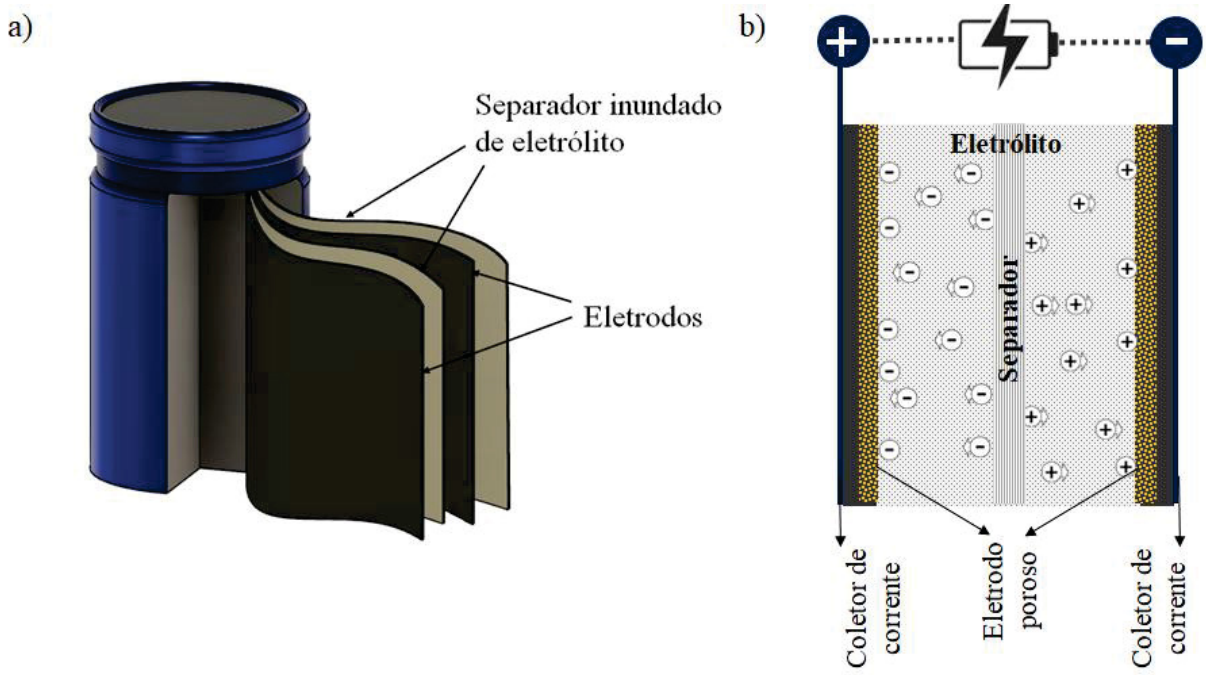
Os supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia conhecidos por sua alta densidade de potência e longa vida útil. Embora apresentem densidade de energia menor em comparação às baterias, destacam-se pela capacidade de fornecer energia rapidamente, com tempos de carga e descarga que variam de segundos a minutos, tornando-os ideais para aplicações que exigem resposta imediata.[51]

De acordo com o mecanismo de armazenamento, os supercapacitores dividem-se em Capacitor de Dupla Camada Elétrica (*Electrochemical Double Layer Capacitor* - EDLCs) e os pseudocapacitores. Os EDLCs são os supercapacitores mais simples e amplamente comercializados e armazenam a energia eletrostática a partir da formação da dupla camada elétrica (ilustrada na Figura 5). Essa energia é acumulada no campo elétrico gerado na dupla camada, que se forma ao longo de toda a superfície dos eletrodos em contato com o eletrólito. Assim, a capacidade de armazenamento é principalmente determinada pela área superficial acessível dos eletrodos.[52]

Diferentemente dos EDLCs, os pseudocapacitores armazenam carga por meio da capacitância de dupla camada associada a processos faradaicos rápidos e reversíveis, como reações de oxi-redução na superfície ou próxima à superfície dos materiais ativos. Essas reações aumentam a capacitância em até 10 a 100 vezes comparativamente aos EDLCs, melhorando significativamente a capacidade de armazenamento de energia.[52]

A Figura 6a apresenta a estrutura de um supercapacitor comercial. A Figura 6b detalha seus principais componentes: eletrodo poroso, separador e eletrólito, observa-se também o movimento dos íons no eletrólito em direção aos eletrodos, ilustrando o processo de armazenamento de energia por meio da formação de camadas de íons de cargas opostas.

FIGURA 6 – (A) ESTRUTURA DE UM SUPERCAPACITOR COMERCIAL E (B) ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS COMPONENTES INTERNOS DE UM SUPERCAPACITOR, MOSTRANDO O ELETRODO POROSO, SEPARADOR E ELETRÓLITO



FONTE: A autora (2024).

Para avaliar o desempenho dos supercapacitores, três parâmetros essenciais são considerados: a capacitância, a tensão operacional e a resistência em série equivalente. Esses parâmetros são frequentemente usados para analisar o desempenho em termos de densidade de energia e potência e, em geral, são suficientes para produtos comerciais, onde materiais, processos de fabricação e design da célula são padronizados. No entanto, na pesquisa científica, à medida que a complexidade dos componentes aumenta, a avaliação torna-se mais desafiadora.[53]

A capacitância específica (C) de um dispositivo (razão com a massa) pode ser calculada a partir da descarga em corrente constante de acordo com a Equação 1.[53]

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \qquad Eq.1$$

Sendo I é a corrente aplicada, t é o tempo de descarga, ΔV é a janela de potencial descontando a queda ôhmica e m é a massa dos eletrodos. A queda ôhmica é a queda de tensão inicial resultado da resistência interna do material.

O valor de capacitância específica pode ser obtido também a partir da integração do voltamograma resultante da aplicação da voltametria cíclica de acordo com a Equação 2.[53]

$$C = \frac{1}{2 \cdot \Delta V \cdot m} \int_{Vmin}^{Vmax} i \, dV \qquad Eq.2$$

Onde i é a corrente em função do potencial, e V_{min} e V_{max} são os limites de potencial mínimo e máximo do voltamograma, respectivamente.

A partir da capacitância, é possível obter os valores de densidade de energia e potência, usados para caracterizar os dispositivos. Sendo assim, a densidade de energia (E) armazenada em um capacitor eletroquímico é calculada pela Equação 3 e a densidade de potência (P) por sua vez é dada pela Equação 4.[51]

$$E = \frac{C \, \Delta V^2}{2m} \qquad Eq.3$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \qquad Eq.4$$

A existência de materiais que podem atingir simultaneamente alta densidade de energia e alta densidade de potência é desejável para aplicações práticas de dispositivos de armazenamento de energia. Portanto, esforços de pesquisa científica e industrial concentram-se a encontrar maneiras de aumentar a densidade de energia dos supercapacitores.[54] No sentido de aperfeiçoar a densidade de energia, a busca por novos materiais de eletrodo que promovam o alargamento da janela de potencial do material do eletrodo e consequentemente o aumento da energia é uma estratégia que tem sido utilizada no desenvolvimento de novos supercapacitores.[51,54]

O eletrólito e os materiais de eletrodo podem ser considerados os componentes mais importantes de um supercapacitor, pois a energia é armazenada na interface entre eles e ambos ainda requerem significativos avanços tecnológicos para maximizar o desempenho destes dispositivos.[54]

2.2.1 Eletrólito

As propriedades funcionais mais importantes dos eletrólitos, que influenciam diretamente o desempenho final de um dispositivo, incluem a condutividade, viscosidade e estabilidade eletroquímica. Condutividade elevada e baixa viscosidade facilitam a movimentação rápida dos íons, já a estabilidade eletroquímica é importante para suportar maiores janelas de potencial sem decomposição, permitindo maiores densidades de energia e potência. Parâmetros como toxicidade, pontos de fusão e ebulição são igualmente importantes, pois afetam a segurança e a faixa de temperatura operacional do dispositivo [54].

Os eletrólitos podem ser classificados em aquosos, orgânicos, sólidos/quase-sólidos e líquidos iônicos. Lu *et. al.* resumiram as vantagens e desvantagens de cada tipo. Os eletrólitos aquosos são amplamente utilizados por sua alta condutividade iônica, baixo custo, fácil preparo e segurança, embora sua janela de estabilidade eletroquímica seja limitada (potencial em torno de 1,23 V). Os eletrólitos orgânicos e líquidos iônicos, por outro lado, possuem uma janela de potencial mais ampla (maior que 3,0 V), o que aumentaria a densidade de energia dos dispositivos. No entanto, os eletrólitos orgânicos apresentam inflamabilidade, baixa condutividade e alto custo, enquanto os líquidos iônicos, apesar de mais seguros e ecológicos, têm alta viscosidade, o que reduz a condutividade iônica. Ambos são sensíveis à umidade,

exigindo processos complexos de purificação. Eletrólitos em gel, por sua vez, têm boas propriedades mecânicas, possuem menores chances de vazamento e operam bem em baixas temperaturas, porém podem apresentar condutividade iônica inferior em comparação aos demais tipos.[55]

Os hidrogéis têm se destacado em estudos para utilização como eletrólito para supercapacitores. Esses materiais consistem em uma matriz polimérica, que retém um eletrólito líquido, facilitando o transporte. A rede tridimensional dos hidrogéis é formada por cadeias moleculares entrelaçadas e estabilizadas por diversas interações, como as ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e ligações covalentes. Esse arranjo estrutural oferece uma grande superfície de contato e uma via eficiente para o movimento iônico, o que é essencial para um bom desempenho em supercapacitores.[56,57]

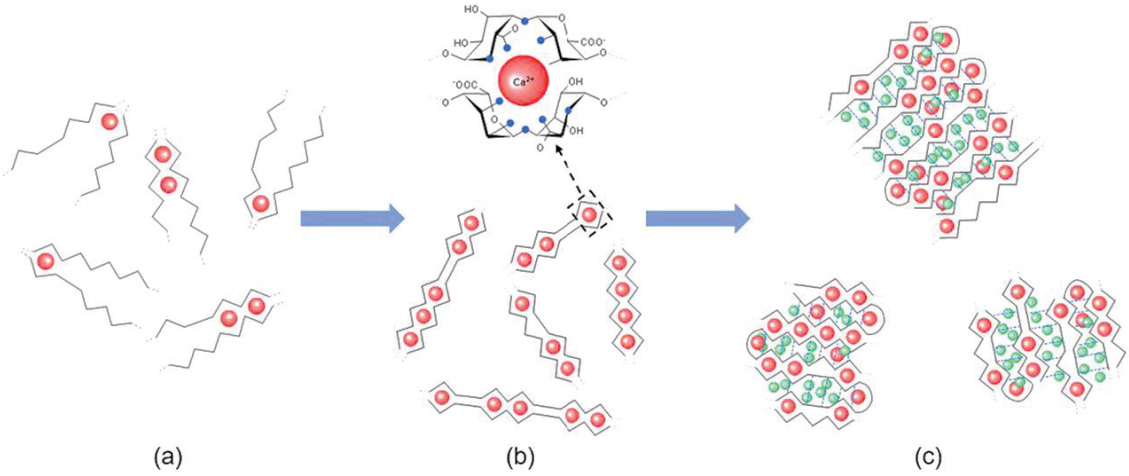
A matriz polimérica pode ser composta por polímeros sintéticos, como poli(vinil álcool) (PVA) ou polietilenoglicol (PEG). No entanto, biopolímeros como quitosana, celulose, lignina e alginato têm sido cada vez mais explorados para a preparação desses materiais. Do ponto de vista econômico e ambiental, a utilização de materiais biodegradáveis provenientes de recursos naturais na construção de eletrólitos em gel representa uma abordagem promissora e sustentável.[58]

O alginato de sódio, em particular, destaca-se como um biopolímero de origem natural extraído de algas marrons, sendo composto uma cadeia polissacarídica aniônica linear composta por unidades de ácido α-L-gulurônico (G) e ácido β-mannurônico (M) ligadas por ligações glicosídicas 1,4. Essas unidades se organizam em blocos homopoliméricos (G-G ou M-M) e blocos mistos (G-M), em diferentes proporções e arranjos. As características químicas e a proporção entre os blocos variam conforme a fonte biológica de extração, as condições de crescimento e a época do ano.[59]

A rede de blocos, principalmente de ácido gulurônico (blocos G), do alginato pode ser facilmente gelificada por ligação cruzada com cátions divalentes, como o cálcio. Os géis de alginato induzidos por íons formam-se por interações eletrostáticas entre os grupos carboxila do alginato e cátions positivos, resultando em uma rede tridimensional estabilizada por ligações cruzadas, como apresentado na Figura 7.[58,59]

Essa gelificação iônica confere ao hidrogel de alginato propriedades específicas, como resistência, viscoelasticidade e biocompatibilidade, que podem ser ajustadas conforme a aplicação.

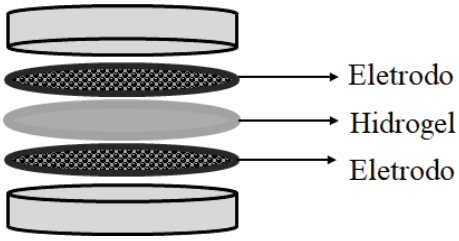
FIGURA 7 – ESTRUTURAS DE GEL DE ALGINATO EM A) MODELOS DE CAIXAS DE OVOS INCLINADAS; B) ESTRUTURA DE CAIXAS DE OVOS E DÍMEROS DE CAIXAS DE OVOS E C) MULTÍMEROS DE CAIXAS DE OVOS ASSOCIADOS LATERALMENTE. OS CÍRCULOS VERMELHOS REPRESENTAM ÍONS Ca^{2+}, E OS CÍRCULOS VERDES, ÍONS Na^{+}. OS CÍRCULOS AZUIS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO POSSIVELMENTE ENVOLVIDOS NA COORDENAÇÃO COM Ca^{2+} E AS LINHAS TRACEJADAS AZUIS REPRESENTAM LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO.



FONTE: Hu *et. al*. (2021). [59] Traduzido com autorização da Elsevier.

Por exemplo, uma viscosidade e condutividade adequadas permite que o hidrogel seja aplicado para atuar como eletrólito e separador simultaneamente em dispositivos eletroquímicos, sem necessidade de adicionar outro material para impedir o contato entre os eletrodos.[58] Uma representação esquemática deste cenário está apresentada na Figura 8.

FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SUPERCAPACITOR UTILIZANDO HIDROGEL COMO ELETRÓLITO E SEPARADOR



FONTE: A autora (2024).

Uma alternativa para aumentar a capacidade de armazenamento de energia dos supercapacitores é a adição de espécies redox reversíveis diretamente no eletrólito. No entanto, o uso destes aditivos exige uma escolha cuidadosa do separador, pois a livre movimentação das espécies entre os eletrodos pode limitar a quantidade de energia armazenada e aumentar significativamente a autodescarga.[60]

O trabalho desenvolvido por Ma *et. al.* sugere um gel composto por PVA com a adição de ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) e hidróxido de potássio funcionando como eletrólito e separador. A reação do $K_3[Fe(CN)_6]$ e sua eficiente transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito resultaram em um supercapacitor com excelente desempenho eletroquímico, incluindo alta condutividade iônica. Os resultados indicam que é uma abordagem prática e escalonável para o desenvolvimento de supercapacitores flexíveis e leves.[61]

Conforme destacado por Patil, os aditivos redox oferecem várias vantagens significativas. Eles podem se dissolver facilmente no eletrólito aquoso, aumentam a condutividade iônica e aumentam a capacidade de armazenamento de carga por meio de um processo redox reversível, o que pode melhorar a capacitância específica e a janela de potencial.[62]

2.2.2 Material de Eletrodo

Um material de eletrodo ideal deve apresentar alta condutividade elétrica, grande área de superfície eletroquimicamente ativa, além de boa estabilidade eletroquímica e térmica, e uma superfície com excelente molhabilidade. Ademais é fundamental que tenha um bom custo-benefício e seja reciclável.[63]

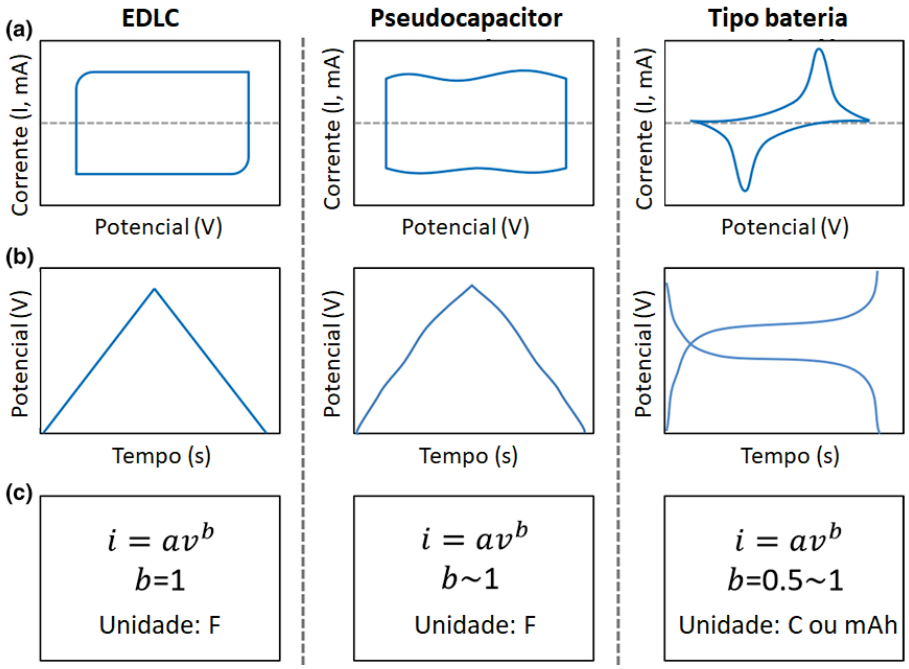
Diferentes fatores, como morfologia, porosidade e acessibilidade do eletrólito, influenciam o desempenho eletroquímico dos materiais de eletrodo. A incorporação de nanomateriais tem demonstrado melhorar significativamente o desempenho dos dispositivos.[63]

Nos supercapacitores de dupla camada elétrica (*Electrical Double Layer Capacitor* – EDLC), os materiais carbonáceos, como o carvão ativado, são a escolha predominante para os eletrodos, devido à sua estabilidade química e térmica, além de propriedades de superfície, microestrutura e morfologia adequadas.[54]

Os pseudocapacitores utilizam materiais de eletrodo promissores que oferecem densidades de energia e potência superiores em comparação aos EDLC.[64] A pseudocapacitância ocorre nas superfícies dos eletrodos, somando à corrente capacitiva da dupla camada elétrica uma corrente faradaica, proveniente de reações de transferência de carga. Diferente das reações químicas nas baterias, essas reações apresentam cinética ultrarrápida. Como resultado, eletrodos pseudocapacitivos geralmente exibem características de eletrodos capacitivos, com perfis de voltametria cíclica quase retangulares e curvas galvanostáticas de carga-descarga quase lineares. Óxidos metálicos e polímeros condutores são exemplos de materiais com comportamento pseudocapacitivo.[64,65] A Figura 9 apresenta os perfis para voltametria cíclica e

curvas galvonostáticas de carga e descarga típicas para os diferentes materiais que armazenam energia.

FIGURA 9 – CRITÉRIO DE DISTINÇÃO ENTRE MATERIAIS EDLC, PSEUDOCAPACITIVOS E BATERIAS



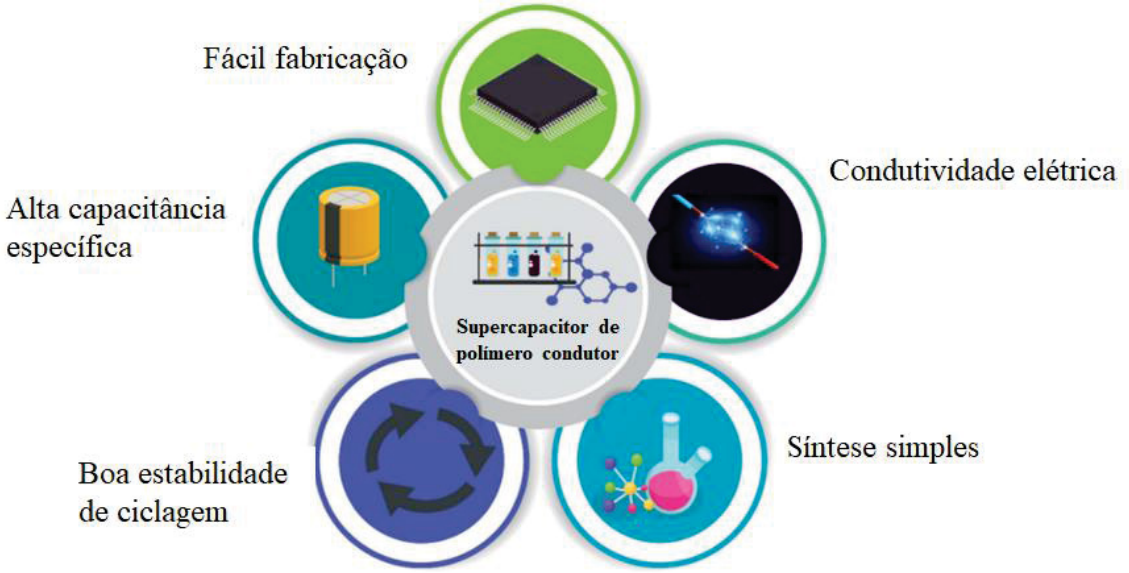
FONTE: Adaptado de Jiang e Liu (2019)[65] com autorização de John Wiley and Sons.

Comparando os diferentes materiais utilizados como eletrodo, os baseados em materiais de carbono possuem alta área superficial, favorecendo uma capacitância específica elevada e estabilidade mecânica, o que assegura ciclos de carga e descarga eficientes. A desvantagem está na capacidade de armazenamento limitada. Óxidos metálicos, embora menos econômicos, também oferecem grande área superficial e porosidade controlável e apresentam a premissa de aumentar a densidade de energia. Por outro lado, os polímeros condutores se destacam como pseudocapacitores capazes de fornecerem alta densidade de potência e energia, além de alta condutividade e flexibilidade intrínseca, sendo ideais para supercapacitores flexíveis e portáteis de alto desempenho.[63,66]

A Figura 10 destaca as propriedades dos polímeros condutores para aplicação em supercapacitores. Dentre os polímeros condutores estudados para aplicação em supercapacitores destacam-se a polianilina (PANI), o politiofeno (PT) e o polipirrol, que são conhecidos pela facilidade de fabricação e flexibilidade. A PANI é um material de eletrodo positivo de baixo custo, oferecendo alta capacitância específica, alto nível de dopagem,

condutividade controlável devido a seus variados estados de oxidação. O politiofeno é valorizado pela sua alta resistência à corrosão e estabilidade ambiental, com excelente mobilidade de portadores de carga e capacidade de absorver comprimentos de onda maiores, o que os torna ideais para integração em dispositivos ópticos e eletrônicos avançados. O PPi, por sua vez é reconhecido por sua alta condutividade e rápido mecanismo de carga-descarga, além de ser versátil em termos de dopantes e possui relativa estabilidade de ciclagem.[67]

FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PROPRIEDADES DOS SUPERCAPACITORES À BASE DE POLÍMEROS CONDUTORES



FONTE: Adaptado de Namsheer e Rout. (2021)[6] com autorização da Royal Society of Chemistry sob *Creative Commons Attribution 3.0 Unported License*.

Um supercapacitor flexível simétrico contendo eletrodos de nanotubos de poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) foi apresentado por Hryniewicz e Vidotti e o resultado obtido foi de 307,3 F g^{-1} em uma densidade de corrente de 0,8 A g^{-1} [68]. Os autores também avaliaram o desempenho do eletrodo durante deformações mecânicas. Na posição torcida, houve uma ligeira diminuição no tempo de descarga, o que levou a uma capacitância específica menor (87% da capacitância normal). Porém, a retenção de capacidade do eletrodo dobrado em 90° na direção horizontal confirmou que a tensão de flexão tem pouca influência no comportamento supercapacitivo, atingindo um valor de 99% da capacitância inicial após 1000 ciclos de carga e descarga alternando as posições normais e dobradas.

Materiais compósitos de polipirrol com ouro para aplicação em supercapacitores flexíveis vem sendo estudados. No estudo desenvolvido por Li *et. al*., um compósito de nanoporo de ouro e polipirrol foi analisado como material de eletrodo, e os resultados indicaram que a deformação por compressão leva a uma diminuição da capacitância e ao aumento da

resistência de transferência de carga, devido à redução na área disponível e no transporte de massa do eletrólito.[69] Em outro estudo, nanotubos de polipirrol com nanopartículas de ouro mostraram alta capacitância, boa estabilidade ao longo de mais de 2000 ciclos e bom desempenho sob flexão, destacando o potencial desses materiais híbridos em dispositivos flexíveis e de estado sólido.[70]

Em contrapartida, a utilização de polipirrol em eletrodos em supercapacitor ainda encontra desafios a serem enfrentados, incluindo a variação entre a capacitância prevista teoricamente e o valor real observado na prática, além da baixa estabilidade de ciclagem.[71–73] A degradação do polipirrol ocorre principalmente devido a alterações morfológicas e estruturais provocadas pelos ciclos de dopagem e desdopagem, bem como pela possibilidade de super oxidação do polímero.[74] O fluxo repetitivo de contraíons causa expansão e contração da estrutura polimérica, resultando no colapso dos canais de transporte iônico, na quebra das cadeias do polímero e na destruição dos mecanismos essenciais de condução e armazenamento de carga.[75] Além disso, tais mudanças de volume do eletrodo comprometem a viabilidade do material em dispositivos práticos.[76]

O desenvolvimento de materiais híbridos, nanocompósitos binários ou ternários baseados em diferentes materiais capacitivos (carbonáceos, óxidos e hidróxidos metálicos e polímeros condutores) vem se destacando como uma nova abordagem para controlar e otimizar as estruturas e propriedades físicas e mecânicas dos materiais dos eletrodos, a fim de alcançar o melhor desempenho para supercapacitores.[66] Como exemplo, na literatura é possível encontrar materiais compósitos de polipirrol com nanotubos de carbono,[77,78] hidróxido de níquel[79] e metal nobre.[80]

O polipirrol geralmente apresenta uma janela de tensão estável entre 0,8 e 1,0 V em dispositivos de supercapacitores simétricos. No entanto, materiais híbridos têm demonstrado a capacidade de expandir essa janela de potencial, melhorando, assim, o desempenho dos supercapacitores.[81,82] Um exemplo é o trabalho desenvolvido por Sahoo *et. al.*, que relataram uma janela de potencial excepcional de 2,0 V, utilizando uma solução de KCl a 1 mol L^{-1} com um composto baseado em PPi e grafeno.[83] Yazar e Atun desenvolveram um composto de óxido de grafeno/polipirrol/2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico incorporado em tecido de carbono, que alcançou uma janela de potencial de 2,2 V em um eletrólito aquoso.[84]

Outra abordagem para modificar as propriedades dos polímeros é pela adição de uma segunda unidade monomérica durante o processo de polimerização, levando a uma intercalação ao longo da cadeia polimérica, promovendo a formação de um copolímero. Neste sentido, Wolfart *et. al.* propôs a eletrossíntese direta de um novo copolímero baseado em polipirrol e

imidazol. O material resultante apresentou um comportamento pseudocapacitivo com aumento da capacitância específica em cerca de 64%, destacando o papel do imidazol como indutor da morfologia do copolímero.[85]

2.2.2.1 Polímeros condutores com complexos

Poucos estudos são encontrados na literatura abordando o desenvolvimento de materiais híbridos à base de polímeros condutores e complexos metálicos para sua aplicação como eletrodos de supercapacitores.

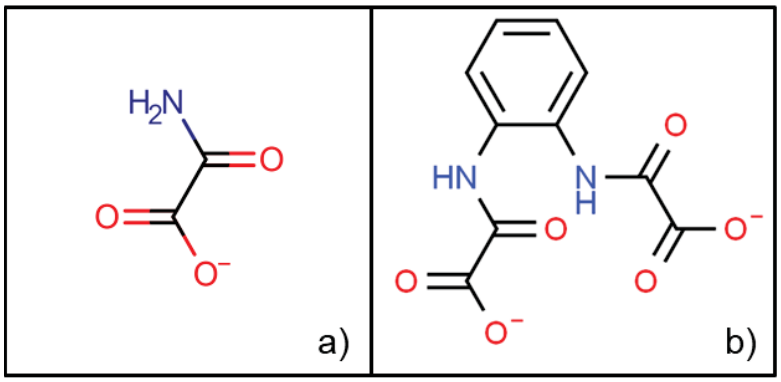
Como destacado anteriormente, a facilidade de eletrodeposição controlada de polímeros condutores em diferentes superfícies de eletrodos traz oportunidades para a síntese de materiais compósitos e híbridos. Neste sentido, o desenvolvimento de eletrodos modificados com polipirrol e complexos metálicos vem demonstrando grande potencial para as aplicações de eletrocatálise e, também, no armazenamento de energia.[86–89]

No estudo desenvolvido por Parnell *et. al.* o complexo de cobalto co-amidomacrocíclico (CoN_4) foi integrado na estrutura polimérica do polipirrol, resultando em um material com uma alta capacitância específica. A presença do cobalto como centro metálico é responsável por fornecer sítios redox ativos permitindo um aumento da capacitância do material.[86]

Complexos mononucleares do tipo bis-oxamato são principalmente utilizados como precursores para a síntese de complexos polimetálicos por conter grupos doadores potenciais para outro íon metálico. O interesse na síntese destes compostos está nas propriedades magnéticas destes materiais polinucleares. Por outro lado, as espécies mononucleares podem apresentar também propriedades eletrocatalíticas incentivando o estudo desses materiais e de seus compósitos como catalisadores homogêneos.[90,91]

Os ligantes bis(oxamato) possuem a capacidade de estabilizar os íons de metais de transição em estados de alta valência atuando como eletrocatalisadores.[91] O íon oxamato (derivado do ácido oxâmico) apresenta a estrutura da Figura 11a e na Figura 11b é apresentado o ligante o-fenileno-bis-oxamato (opba).

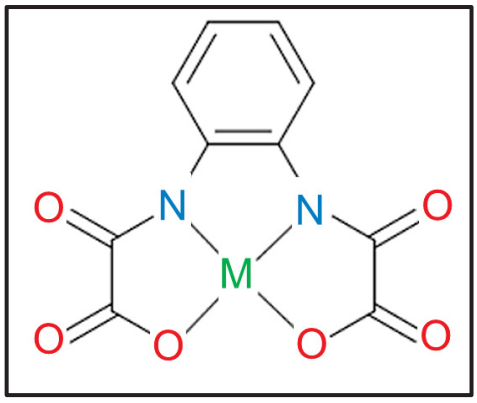
FIGURA 11 – ESTRUTURA DO A) ÍON OXAMATO E B) O-FENILENO-BIS-OXAMATO (opba)



FONTE: A autora (2024).

Os complexos com ligantes bis-oxamato (Figura 12) permitem a oxidação dos centros metálicos em processos reversíveis ou irreversíveis, dependendo da estrutura química.

FIGURA 12 – ESTRUTURA DE UM COMPLEXO COM CENTRO METÁLICO M E LIGANTE BIS-OXAMATO



FONTE: A autora (2024).

A natureza da ponte N-N (o-fenileno na estrutura da Figura 11b) influencia significativamente no valor do potencial de oxidação tanto do centro metálico quanto do ligante. Em geral, o íon metálico é oxidado em um potencial mais negativo em comparação com o ligante. Por outro lado, a presença de espécies doadora de elétrons na estrutura do ligante diminui seu potencial de oxidação e, portanto, em alguns casos, pode atingir valores menores de potencial, se comparado, com o processo de oxidação do metal.[91] Até o momento, não foram desenvolvidos trabalhos envolvendo a combinação entre polipirrol e complexos com ligantes do tipo bis-oxamato visando aplicação em supercapacitores o que representa uma oportunidade de estudo a ser explorada.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste item serão descritos os reagentes e equipamentos empregados, bem como os detalhes da metodologia aplicada para a síntese e caracterização dos materiais.

3.1 REAGENTES

Os seguintes reagentes de grau analítico foram utilizados: nitrato de potássio (KNO_3); cloreto de potássio (KCl); alginato de sódio ($NaC_6H_7O_6$); fosfato de sódio (Na_2HPO_4) e ácido cloroáurico ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 30% em peso em HCl) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4), sulfato de sódio (Na_2SO_4), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) e ácido nítrico (HNO_3) foram adquiridos da Synth e o ácido L-ascórbico (AA) da Biotec.

O monômero pirrol (Sigma-Aldrich 98%) passou pelo processo de destilação e foi armazenado protegido da luz e sob refrigeração. O sal de complexo de níquel $[nBu_4N]_2[Ni(opba)]$ foi sintetizado pelo grupo de pesquisa parceiro Measurements and Sensor Technology da Universidade de Chemnitz na Alemanha, de acordo com o procedimento publicado anteriormente.[91]

As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (milli Q®) com resistividade específica superior a 18 MΩ cm.

3.2 EQUIPAMENTOS

A balança analítica Shimadzu AUW-220D (±0,01 mg), foi utilizada para obtenção das massas dos eletrodos. Para limpeza dos materiais substratos bem como dispersão do monômero pirrol foi utilizado um banho ultrassônico 40KHz da marca SolidSteel.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados nos potenciostatos IviumStat.XRe e Autolab PGSTAT204.

Para as análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizado um espectrômetro da marca Bruker no modo transmissão. A varredura ocorreu na faixa espectral de 400 a 4.000 cm^{-1} e com resolução definida em 4 cm^{-1}. De modo a adequar a relação sinal/ruído, cada espectro foi obtido com 32 varreduras. As amostras em grafite foram posicionadas sobre o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) e submetida a uma pressão para assegurar o contato adequado. Para as amostras em malha de

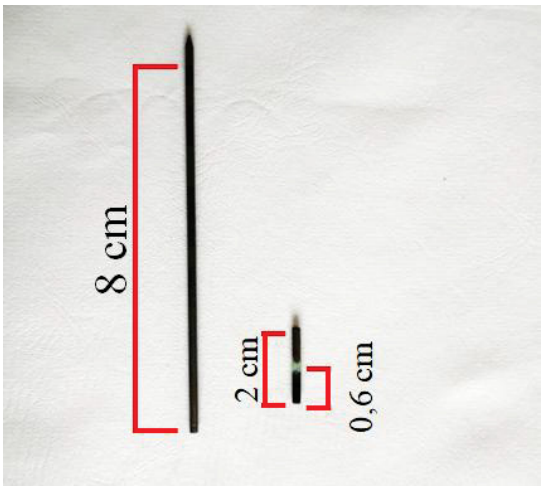
aço, o filme foi removido do substrato por maceração em almofariz com pistilo, na presença de 100 mg de brometo de potássio (KBr), previamente seco em estufa a 120 °C por 24 horas, até a obtenção de um pó fino e homogêneo. Em seguida, a mistura foi prensada sob pressão de 10 toneladas por 2 minutos, formando uma pastilha translúcida adequada para análise por FTIR.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando um microscópio de modelo TESCAN MIRA3, e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um JEOL JEM 1200EX-II.

3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PPi/AuNP EM SUBSTRATO DE GRAFITE

O substrato de grafite foi composto por um grafite escolar da marca *Faber Castell* com 2,0 mm de diâmetro e 8 cm de comprimento. Para os experimentos, o grafite foi dividido em partes iguais de 2,0 cm de comprimento, como apresentado na Figura 13.

FIGURA 13 – GRAFITE ESCOLAR UTILIZADO COMO SUBSTRATO



FONTE: A autora (2024).

Inicialmente, o eletrodo de grafite foi lixado com lixa de carbeto de silício de granulometria 600, em seguida, mergulhado em etanol e exposto a banho de ultrassom durante cinco minutos para retirada de qualquer impureza restante na superfície.

A síntese e deposição do polipirrol na superfície do grafite foi realizada em uma dispersão com 100 mmol L^{-1} do monômero pirrol e 8 mmol L^{-1} de KNO_3 (como eletrólito de suporte). O pH foi ajustado para 2 pela adição de HNO_3 1 mol L^{-1}.

Os experimentos foram realizados em célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o grafite o eletrodo de trabalho, um fio de platina enrolado helicoidalmente como contra-eletrodo e o eletrodo de referência de Ag/AgCl/Cl^- (KCl 3 mol L^{-1}).

O eletrodo de grafite foi mergulhado na dispersão a uma altura de 0,6 cm de modo que a área exposta total de 0,408 cm^2 ficava em contato com o eletrólito. A eletropolimerização ocorreu em condições potenciostáticas (0,8 V) com controle de carga de 300 mC cm^{-2} para garantir a mesma quantidade de material depositado em todos os eletrodos.

A redução das nanopartículas de ouro (AuNP) foi desenvolvida diretamente na superfície do eletrodo modificado. Após a síntese do polipirrol, o eletrodo modificado foi lavado com água destilada e imerso em solução aquosa de $HAuCl_4$ (0,25 mmol L^{-1}) sob agitação com barra magnética, durante diferentes tempos de imersão: 5, 15, 30 e 45 segundos. Estes eletrodos foram nomeados respectivamente de PPi/AuNP 5s; PPi/AuNP 15s; PPi/AuNP 30s; PPi/AuNP 45s ao longo do trabalho.

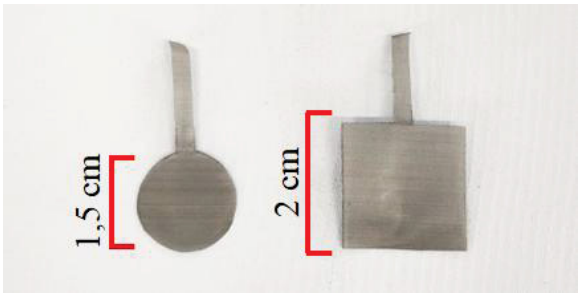
A caracterização eletroquímica foi realizada em solução salina tampão fosfato (PBS - *Phosphate-Buffered Saline*) com concentração de 0,1 mol L^{-1} e pH 7,4. Após a síntese dos materiais, os eletrodos foram inicialmente estabilizados por 10 ciclos de voltametria cíclica. O estudo das propriedades eletrocatalíticas do material a partir da oxidação do ácido ascórbico foi realizada na solução de PBS contendo 5 mmol L^{-1} de ácido ascórbico.

Os eletrodos foram caracterizados por voltametria cíclica (VC) em uma faixa de potencial de -0,5 V a 0,5 V, com velocidade de varredura de 0,02 V s^{-1}. As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas dentro de uma Gaiola de Faraday, a partir da aplicação de um potencial *dc* de 0,4 V e perturbação senoidal de 10 mV, com frequência variando de 100 kHz a 100 mHz e 7 pontos por década, no eletrodo modificado sem e com nanopartículas de ouro.

3.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PPi/AuNP EM SUBSTRATO MALHA DE AÇO

O substrato de malha de aço inoxidável 316 com *mesh* 400 foi recortado de modo a produzir eletrodos de áreas determinadas como mostra a Figura 14.

FIGURA 14 – MALHA DE AÇO INOXIDÁVEL 316 UTILIZADA COMO SUBSTRATO



FONTE: A autora (2024).

Para garantir que a deposição ocorresse apenas em uma das faces da malha de aço inoxidável, a outra foi recoberta com fita adesiva. Em seguida, os eletrodos recortados foram mergulhados em uma mistura de acetona e água de 1:1 (v:v) que foi exposta ao banho de ultrassom durante dez minutos para retirada de impurezas presentes na superfície.

Os experimentos foram realizados em célula eletroquímica de três eletrodos, sendo a malha de aço o eletrodo de trabalho, uma malha de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de referência de $Ag/AgCl/Cl^-$ (KCl 3 mol L^{-1}).

A síntese e deposição do polipirrol na superfície da malha de aço foi realizada em uma dispersão com 50 mmol L^{-1} do monômero pirrol e 8 mmol L^{-1} de KNO_3 (como eletrólito de suporte). O pH foi ajustado para 2 pela adição de HNO_3 1 mol L^{-1}.

O eletrodo de malha de aço foi mergulhado na dispersão de modo que a área exposta total de 1,76 cm^2 ficasse em contato com o eletrólito. A eletropolimerização ocorreu em condições potenciostáticas (0,8 V) com controle de carga de 500 mC cm^{-2} para garantir a mesma quantidade de material depositado em todos os eletrodos. A massa média obtida para os eletrodos foi de 0,30 mg.

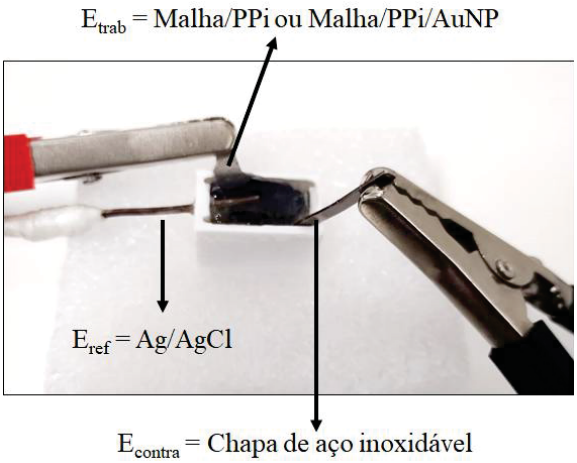
A redução das nanopartículas de ouro foi desenvolvida diretamente na superfície do eletrodo modificado da mesma forma descrito no item 3.3.

A caracterização eletroquímica foi realizada em eletrólito gel. O gel foi preparado a partir de uma dispersão de 2% (m/v) de alginato de sódio mantida sob agitação magnética constante à temperatura ambiente. Após a total dispersão, foi adicionado Na_2SO_4 de modo a obter uma concentração final de 0,5 mol L^{-1}. Em seguida, em 6 mL da dispersão, quatro alíquotas de 100 µL de uma solução de 5% (m:v) de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ foram adicionadas, mantendo-se sob agitação constante até a formação do gel. Quando presente na composição do eletrólito gel, o ácido ascórbico na concentração de 10 mmol L^{-1} foi adicionado antes da adição do $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Na caracterização do sistema eletroquímico com eletrólito gel, a célula eletroquímica de três eletrodos era composta pelo eletrodo modificado de PPi ou PPi/AuNP como eletrodo de trabalho, uma chapa de aço inoxidável como contra-eletrodo e o eletrodo de pseudo-referência de Ag/AgCl/Cl^-, como indicado na Figura 15.

Após a montagem do sistema eletroquímico, o mesmo foi deixado em repouso *overnight* (ao longo da noite) para garantir a permeação do gel nos poros do material polimérico e estabilização do sistema. Em seguida, os eletrodos foram estabilizados eletroquimicamente por 10 ciclos de voltametria cíclica.

FIGURA 15 – CÉLULA ELETROQUÍMICA DE TRÊS ELETRODOS PARA EXPERIMENTOS COM O ELETRÓLITO EM GEL DE ALGINATO DE SÓDIO



FONTE: A autora (2024).

Os eletrodos foram caracterizados por voltametria cíclica em uma faixa de potencial de -0,9 V a 0,4 V, com diferentes velocidades de varredura. As medidas de EIE foram realizadas em potenciais *dc* de -0,1 V e 0,4 V na ausência e presença de ácido ascórbico, respectivamente. A perturbação senoidal foi de 10 mV, com frequência variando de 10 kHz a 100 mHz e 7 pontos por década. Curvas de carga e descarga galvanostáticas (GCD) foram obtidas em diferentes densidades de corrente, de 0,8 A g^{-1} a 3 A g^{-1}.

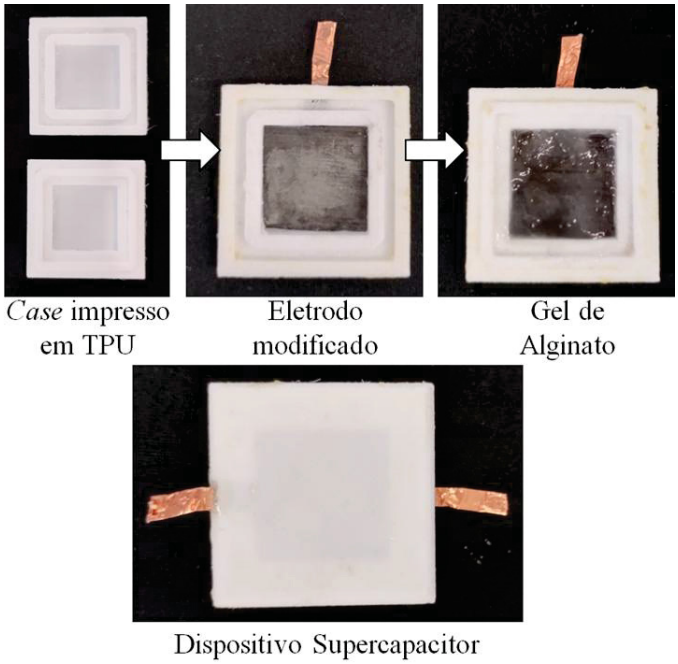
3.5 CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITOR FLEXÍVEL SIMÉTRICO COM PPi/AuNP

Para a construção do dispositivo supercapacitor simétrico flexível, foi desenvolvido um *case* para impressão 3D, utilizando a impressora FlashForge Creator Pro 2. O filamento

flexível utilizado foi o poliuretano termoplástico (TPU), permitindo flexibilidade do dispositivo final.

Foram utilizados dois eletrodos idênticos de malha de aço com área de 4 cm^2 modificados com PPi ou PPi/AuNP. O gel de alginato de sódio desempenhou simultaneamente as funções de separador e eletrólito. A saída das conexões elétricas do dispositivo foi vedada com cola de resina epóxi Araldite® para evitar a evaporação do eletrólito. Para garantir a integridade do dispositivo durante os testes de flexibilidade, aplicou-se cola de contato Tekbond®, à base de borracha de policloropreno, nas extremidades de cada face do *case* de TPU. A escolha dessa cola se deu devido à sua flexibilidade, permitindo que acompanhasse as curvaturas aplicadas durante os testes. A montagem do dispositivo está mostrada na Figura 16.

FIGURA 16 – *CASE* FLEXÍVEL IMPRESSO EM TPU E CONSTRUÇÃO DO SUPERCAPACITOR SIMÉTRICO UTILIZANDO ELETRODOS DE MALHA DE AÇO INOXIDÁVEL MODIFICADOS COM PPi/AuNP E ELETRÓLITO GEL DE ALGINATO



FONTE: A autora (2024).

Após a montagem do dispositivo, a estabilização foi realizada *overnight* para garantir a permeação do gel nos poros do eletrodo polimérico. Após este período, os dispositivos foram estabilizados eletroquimicamente a partir de voltametria cíclica (10 ciclos). Em seguida, realizou-se as caracterizações eletroquímicas.

No dispositivo simétrico, foram realizadas caracterizações eletroquímicas em duas condições: na configuração plana e sob curvatura induzida por uma tensão aplicada. A curvatura

foi obtida dobrando o dispositivo ao redor de um cilindro, fixando-o nessa posição com o uso de uma abraçadeira plástica. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura, variando de 10 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1}, EIE no dispositivo descarregado (potencial *dc* de 0 V) com perturbação senoidal de 10 mV, e frequência variando de 10 kHz a 100 mHz com 7 pontos por década e GCD em diferentes densidades de corrente, de 0,25 A g^{-1} a 3 A g^{-1}. Além disso, a durabilidade do sistema foi testada realizando 1000 ciclos GCD na densidade de corrente de 1 A $g^{-1.}$

3.6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ EM SUBSTRATO DE MALHA DE AÇO

O substrato de malha de aço inoxidável 316 com *mesh* 400 foi preparado como descrito no item 3.4.

Para a síntese e deposição do polipirrol (PPi) na presença do complexo $[^{n}Bu_4N]_2[Ni(opba)]$, 5 mmol L^{-1} do sal de complexo na forma de pó foi dissolvido concomitantemente com 50 mmol L^{-1} do monômero pirrol e 8 mmol L^{-1} de KNO_3 (como eletrólito de suporte) em banho de ultrassom e, como resultado, formou-se uma dispersão turva. A eletropolimerização foi realizada em pH neutro e condições potenciostáticas, aplicando 1,1 V, com controle de carga de 500 mC cm^{-2}. A massa obtida para os eletrodos foi de 0,30 mg.

Os experimentos foram realizados em célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o a malha de aço o eletrodo de trabalho, uma malha de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de referência de $Ag/AgCl/Cl^-$ (KCl 3 mol L^{-1}).

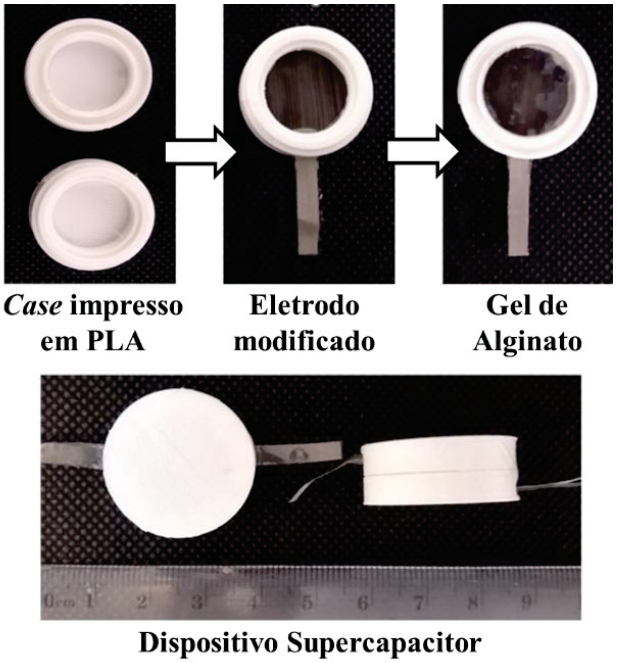
Inicialmente, os eletrodos foram estabilizados por 10 ciclos de voltametria cíclica. Os materiais foram caracterizados eletroquimicamente em uma solução aquosa de 1,0 mol L^{-1} de Na_2SO_4 por voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura variando de 10 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1}, por medidas de EIE em potencial de circuito aberto, com amplitude de 10 mV e frequências variando de 10 kHz a 100 mHz com 7 pontos por década e GCD obtidas em diferentes densidades de corrente, de 0,5 A g^{-1} a 3 A g^{-1}.

3.7 CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITOR SIMÉTRICO COM PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$

Para a construção do dispositivo supercapacitor simétrico, uma arquitetura de célula-moeda foi construída utilizando filamento de ácido polilático (PLA) e a impressora 3D Ender

3 Creality conforme mostrado na Figura 17. Ademais, foram utilizados dois eletrodos idênticos de malha de aço modificado com PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ (área 1,76 cm^2), separados por gel de alginato, que atuou como separador e eletrólito simultaneamente. A saída das conexões elétricas do dispositivo foi vedada com cola de resina epóxi Araldite® para evitar a evaporação do eletrólito. Assim como nos casos anteriores de uso do eletrólito gel, deixou-se o dispositivo em repouso *overnight* para permitir a permeação do gel nos poros do eletrodo polimérico. Após este período, os dispositivos foram estabilizados eletroquimicamente por 10 ciclos de voltametria cíclica.

FIGURA 17 – *CASE* DO TIPO MOEDA IMPRESSO EM PLA E CONSTRUÇÃO DO SUPERCAPACITOR SIMÉTRICO UTILIZANDO ELETRODOS DE MALHA DE AÇO INOXIDÁVEL MODIFICADOS COM PPi/Ni[opba]$^{2-}$ E ELETRÓLITO GEL DE ALGINATO



FONTE: A autora (2024).

No dispositivo simétrico foram realizadas voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura variando de 10 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1} e GCD em diferentes densidades de corrente de 0,5 A g^{-1} a 3 A g^{-1}. Além disso, a durabilidade do sistema foi testada realizando 1000 ciclos GCD na densidade de corrente de 1 A g^{-1}.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são discutidos os resultados das caracterizações dos materiais sintetizados, abrangendo análises morfológicas, químicas e eletroquímicas. Além disso, são avaliados os desempenhos dos dispositivos supercapacitores montados, destacando sua eficiência e propriedades eletroquímicas.

4.1 MATERIAL COMPÓSITO PPi/AuNP EM SUBSTRATO DE GRAFITE

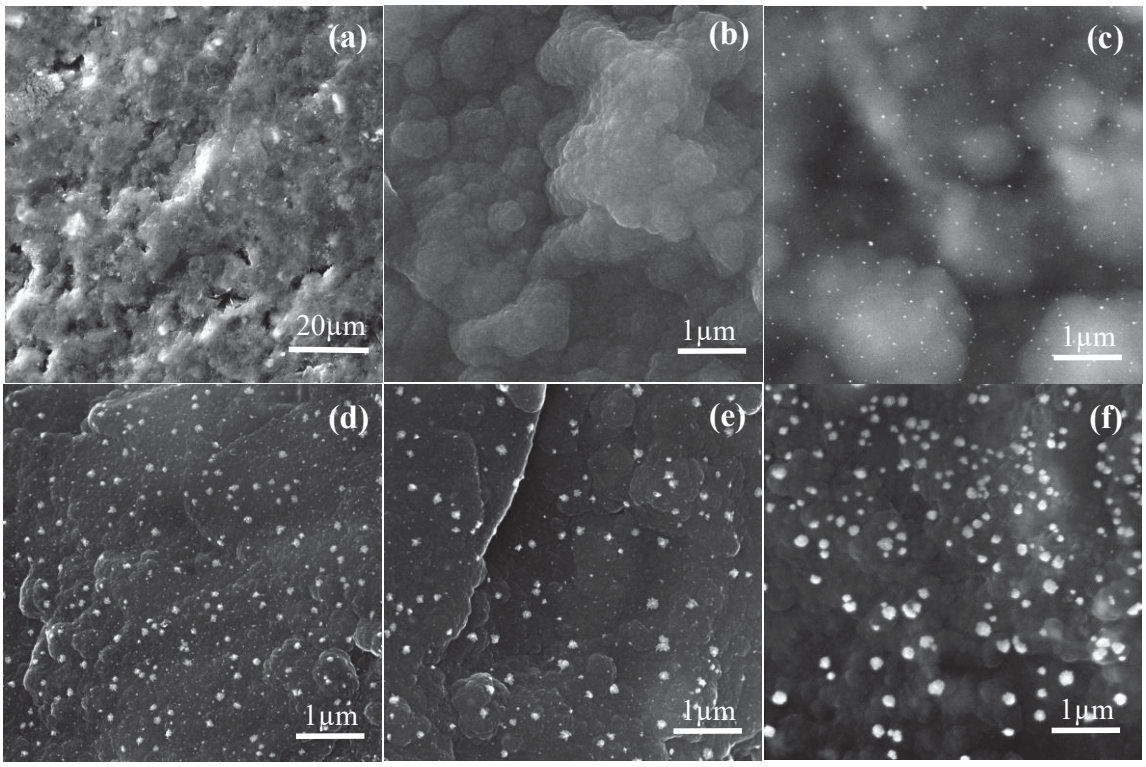
Diferentes materiais baseados em polipirrol e nanopartículas de ouro foram depositados em grafite e caracterizados quanto às propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas. Inicialmente, a morfologia foi examinada por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. A composição química foi analisada por meio de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e vibrações moleculares por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Além disso, as propriedades eletroquímicas foram avaliadas utilizando as técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.1.1 Caracterização por microscopia eletrônica

As morfologias de superfície do eletrodo de grafite e dos eletrodos modificados foram caracterizadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 18.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons secundário permitem obter informações da morfologia da superfície da amostra. Sendo assim, o eletrodo de grafite não modificado (Figura 18)a apresentou uma estrutura porosa já identificada em publicações anteriores.[92,93] A morfologia globular característica do PPi eletrodepositado foi observada para o eletrodo modificado com polipirrol (Figura 18b).[93,94] e, mesmo após a incorporação das nanopartículas de ouro, a morfologia globular é mantida, conforme observado nas Figura 18c-f. Ao observar as imagens das Figura 18c-f, é possível identificar pontos mais brilhantes que podem estar relacionados com a presença de nanopartículas de ouro na superfície. Este resultado é coerente com estudo prévio encontrado na literatura.[94]

FIGURA 18 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA OBTIDAS EM MODO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIO PARA (A) ELETRODO DE GRAFITE; (B) ELETRODO MODIFICADO COM POLIPIRROL; (C) ELETRODO MODIFICADO COM PPi/AuNP 5s; (D) PPi/AuNP 15s; (E) PPi/AuNP 30s E (F) PPi/AuNP 45s

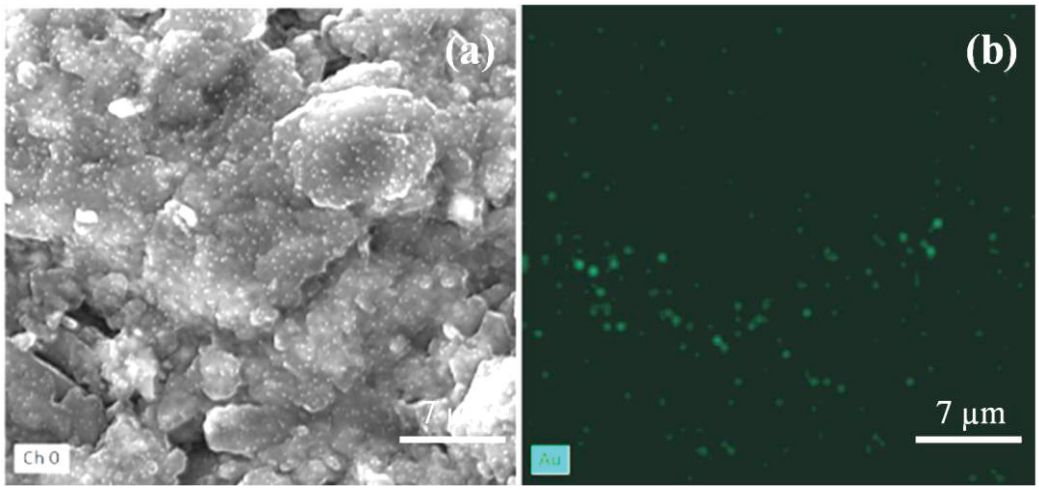


FONTE: A autora (2024).

Embora as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura tenham indicado a possível presença de AuNP na superfície do eletrodo PPi/AuNP 5s, o curto tempo de síntese comprometeu a repetibilidade. Os resultados eletroquímicos subsequentes confirmaram que a síntese com período de 5 segundos não é viável para continuidade do estudo neste material.

De modo a confirmar que as nanopartículas foram depositadas na superfície dos eletrodos de polipirrol, foi realizada a análise química elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no modo de mapeamento e o resultado do mapeamento para o elemento ouro obtido para o PPi/AuNP 15s está representado na Figura 19. Devido à quantidade reduzida de nanopartículas de ouro presentes no material, o nível da resolução não revelou grande contraste. No entanto, ao examinar a Figura 19b, fica evidente a presença de áreas com tonalidade esverdeada, indicativas da presença de ouro na superfície do polipirrol.

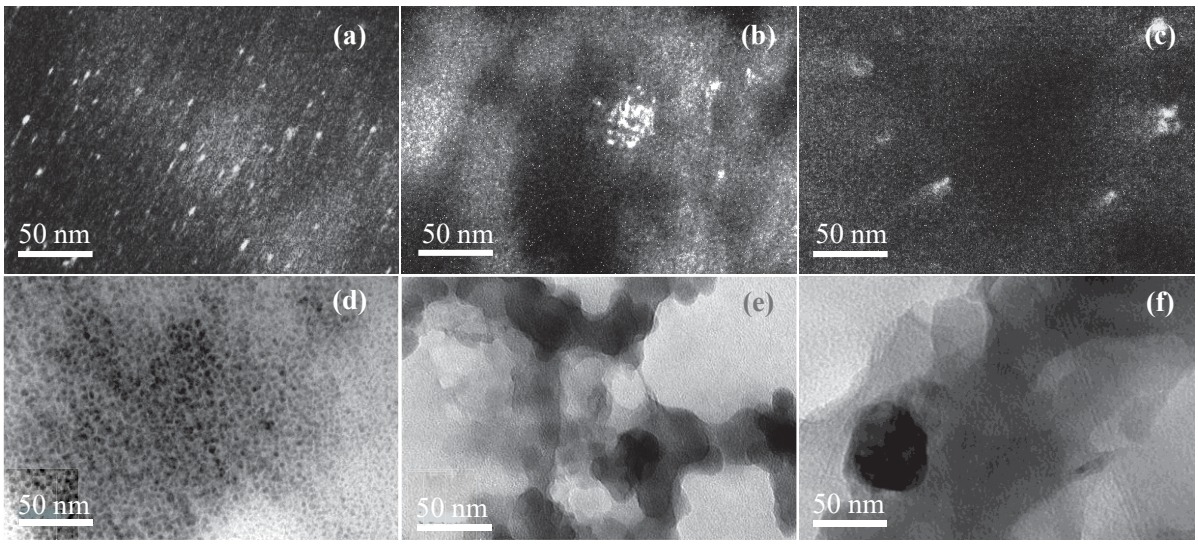
FIGURA 19 – (A) IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA UTILIZADA PARA ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR POR EDS E (B) MAPEAMENTO DO ELEMENTO OURO POR EDS NO ELETRODO DE PPi/AuNP 15s



FONTE: A autora (2024).

Os eletrodos de grafite e eletrodos modificados foram também caracterizadas por imagens de microscopia eletrônica de transmissão, apresentadas na Figura 20.

FIGURA 20 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA (A) PPi/AuNP 15s; B) PPi/AuNP 30s E (C) PPi/AuNP 45s EM CAMPO ESCURO E (D) PPi/AuNP 15s; (E) PPi/AuNP 30s E (F) PPi/AuNP 45s EM CAMPO CLARO



FONTE: A autora (2024).

O material PPi/AuNP 15s apresentou pequenas nanopartículas de ouro distribuídas homogeneamente na superfície do polímero (Figura 20a), por outro lado, tempos maiores de deposição de 30s e 45s favoreceram a formação de AuNP aglomeradas e de tamanhos maiores na superfície do polímero (Figura 20b,c).

Na imagem obtidas por campo claro para PPi/AuNP 15s, observa-se a presença de AuNP com tamanho médio de 3,7 ± 0,9 nm enquanto para as amostras preparadas em tempos maiores, 30s e 45s, não foi possível identificá-las (Figura 20e,f).

4.1.2 Caracterização por espectroscopia de infravermelho

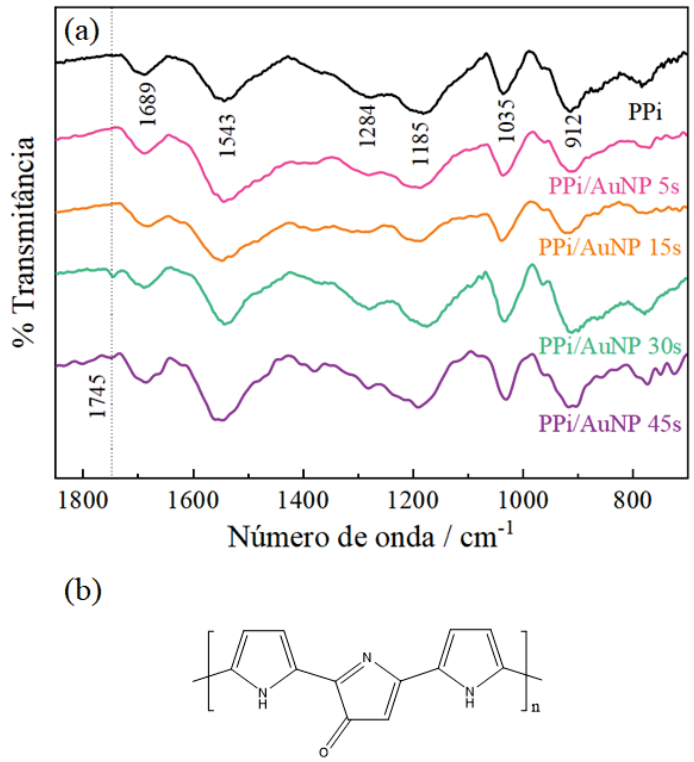
Os eletrodos modificados com polipirrol e PPi/AuNP foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, conforme mostrado na Figura 21.

As bandas características para o polipirrol podem ser identificadas por todo espectro e para todas as amostras. A banda em 912 cm^{-1} foi atribuída à deformação no plano da ligação C-H, em 1035 cm^{-1} atribuída à deformação C-C fora do plano, em 1185 cm^{-1} ao respiro do anel, a banda em 1284 cm^{-1} corresponde ao modo de deformação no plano C-H e C-N, em 1543 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-C no anel e em 1689 cm^{-1} está relacionada à ligação dupla C=N, indicando o estado dopado do polímero.[95–97]

Para o eletrodo de polipirrol puro e os eletrodos PPi/AuNP 5s e PPi/AuNP 15s não foi identificada nenhuma alteração nos espectros. Por outro lado, nos espectros dos eletrodos PPi/AuNP 30s e PPi/AuNP 45s, surgiu uma nova banda em 1745 cm^{-1} que está associada às vibrações C=O no anel pirrol β-C, formadas devido à superoxidação do polipirrol.[98,99] A estrutura do polipirrol superoxidado pode ser encontrada na Figura 21b.[98,100]

Para que o ouro seja reduzido na superfície do eletrodo de polipirrol, o próprio polímero atua como agente redutor. Assim que o polímero entra em contato com a solução contendo íons de ouro, inicia-se a reação de oxidação do polímero e a redução do ouro. À medida que a reação continua, o polímero passa a apresentar uma forma superoxidada menos condutora devido à perda da ressonância nestes segmentos da cadeia polimérica. A forma superoxidada e de menor condutividade pode ter contribuído para a deposição heterogênea de aglomerados de AuNP, observados nas Figura 18 e Figura 20, para as amostras preparadas em tempos maiores de deposição. Nos casos em que não se observou a banda relacionada à superoxidação do polipirrol nos espectros, esse processo não foi significativo devido ao tempo mais curto de reação a que foram submetidos.

FIGURA 21 – (A) ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA O ELETRODO DE PPi (LINHA PRETA), PPi/AuNP 5s (LINHA ROSA), PPi/AuNP 15s (LINHA LARANJA), PPi/AuNP 30s (LINHA VERDE) E PPi/AuNP 45s (LINHA ROXA) E (B) ESTRUTURA DO PPi SUPEROXIDADO



FONTE: A autora (2024).

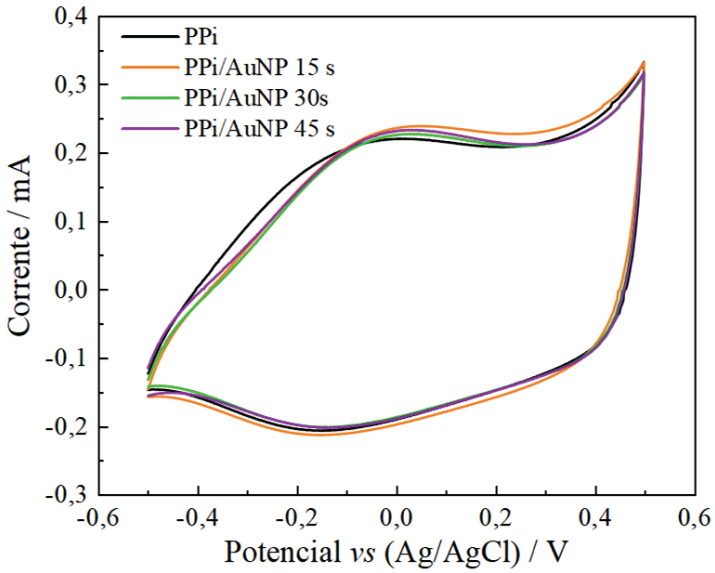
4.1.3 Propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas de PPi/AuNP em substrato de grafite

Os materiais compósitos sintetizados foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica em PBS para verificar a influência das AuNPs no comportamento eletroquímico do polipirrol. Os voltamogramas da Figura 22, apresentam o perfil típico para eletrodo de polipirrol.

O voltamograma apresenta picos largos de oxidação e redução, associados ao processo simultâneo de dopagem/desdopagem em valores de +29 mV e -133 mV, respectivamente. Há também uma grande corrente capacitiva mais evidente na região anódica quando o filme está no estado oxidado e condutor. A corrente capacitiva está relacionada à dupla camada elétrica e, também, aos processos de dopagem. Além disso, é possível constatar que a incorporação das nanopartículas de ouro não apresentou influência discernível sobre o perfil voltamétrico dos eletrodos. O voltamograma apresenta picos largos de oxidação e redução, associados ao processo simultâneo de dopagem/desdopagem em valores de +29 mV e -133 mV, respectivamente. Há também uma grande corrente capacitiva mais evidente na região anódica

quando o filme está no estado oxidado e condutor. A corrente capacitiva está relacionada à dupla camada elétrica e, também, aos processos de dopagem. Além disso, é possível constatar que a incorporação das nanopartículas de ouro não apresentou influência discernível sobre o perfil voltamétrico dos eletrodos.

FIGURA 22 – VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS POR PPi, PPi/AuNP 15s, PPi/AuNP 30s E PPi/AuNP 45s EM PBS, VELOCIDADE DE VARREDURA 0,02 V s^{-1}

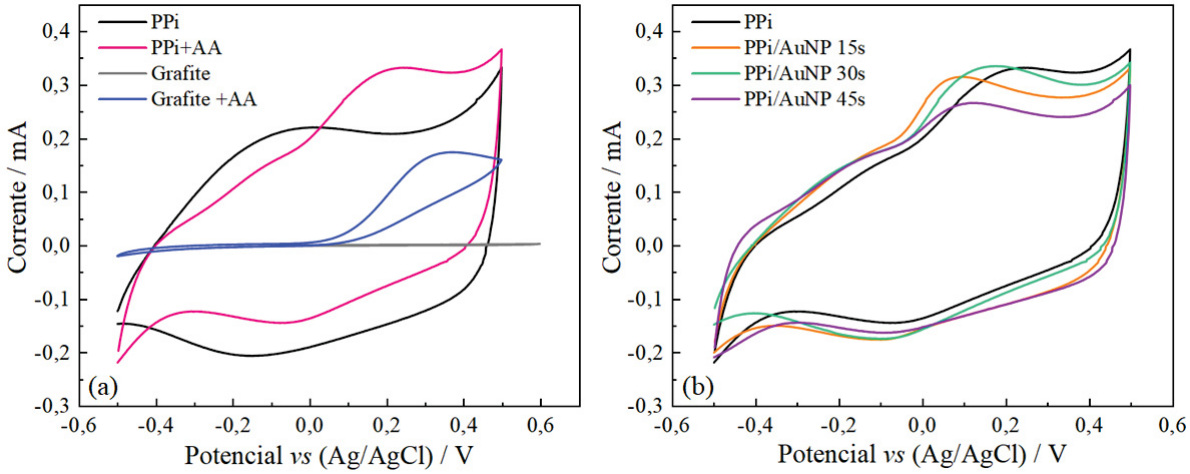


FONTE: A autora (2024).

Como descrito anteriormente, a combinação de estruturas moleculares poliméricas com nanopartículas metálicas tem sido extensivamente estudada para aprimorar as propriedades eletrocatalíticas do material. As nanopartículas metálicas apresentam características como elevada área superficial, elevada condutividade e propriedades catalíticas que proporcionam sítios altamente eletrocatalíticos quando associados a polímeros condutores.[101,102] Dessa forma, o comportamento eletrocatalítico dos materiais foi avaliado a partir da adição de ácido ascórbico (AA) à solução de PBS. Neste caso, o ácido ascórbico atuou como sonda para avaliação da eficiência eletrocatalítica dos materiais compósitos sintetizados.

Conforme relatado na literatura, o ácido ascórbico quando na presença de um catalisador, se oxida convertendo-se ao ácido dehidroascórbico. O AA também é conhecido pelo seu grande sobrepotencial de oxidação em eletrodos convencionais, e novos materiais compósitos têm sido relatados na literatura para sua determinação por eletrocatálise.[92,93,103–106]

FIGURA 23 – VOLTAMETRIA CÍCLICA (A) ELETRODO PPi (LINHA PRETA) E GRAFITE (LINHA CINZA) EM ELETRÓLITO PBS, GRAFITE (LINHA AZUL) E PPi (LINHA ROSA) EM ELETRÓLITO PBS CONTENDO 5 mmol L^{-1} DE AA. (B) PPi, PPi/AuNP 15s, PPi/AuNP 30s e PPi/AuNP 45s EM PBS CONTENDO 5 mmol L^{-1} DE AA. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,02 V s^{-1}.



FONTE: A autora (2024).

A oxidação eletrocatalítica de AA em polipirrol em comparação com eletrodo de grafite foi avaliada, como mostrado na Figura 23a. Inicialmente é possível observar a mudança do perfil voltamétrico relativo à presença do ácido ascórbico no eletrólito. Na presença do AA, o polipirrol apresenta um pico de oxidação do polímero em -120 mV e um pico no potencial de 0,2 V que deve incluir os dois processos de oxidação do polímero e também a oxidação do AA. Para o grafite, a oxidação do ácido ascórbico é observado no potencial de 0,35 V.[103,107,108] O grafite no eletrólito PBS não apresentou processo redox, mas na presença do AA, foi possível observar a oxidação da molécula em um processo irreversível, visto que não há pico de redução.

Na presença de AuNPs (Figura 23b), esse processo ocorreu em potenciais menos energéticos, 0,05 V para PPi/AuNP 15s, 0,13 V para PPi/AuNP 30s e 0,07 V para PPi/AuNP 45s, indicando uma melhora da eletrocatálise da reação de oxidação do AA pela presença das nanopartículas metálicas. O menor potencial energético para PPi/AuNP 15s pode estar relacionado à maior área de superfície de AuNPs nesta amostra, uma vez que seu tamanho é menor. Além disso, a distribuição mais homogênea das AuNP na superfície do polipirrol e o curto tempo usado para reduzir as nanopartículas de ouro evitam um estado superoxidado do PPi. A presença de AuNPs no filme poroso de PPi reduz a resistência facilitando a transferência de elétrons, potencializando a eletrocatálise da reação de oxidação do AA.[109,110] Vale destacar que o processo de oxidação do AA ocorre juntamente com os processos de oxidação do polímero (29 mV em PBS sem a presença do AA) estando presente também a corrente capacitiva.

Como discutido anteriormente, o eletrodo PPi/AuNP 5s não apresentou resultados confiáveis para discussão, provavelmente devido ao curto tempo de síntese das nanopartículas de ouro, o que faz com que pequenas variações no tempo afetem fortemente a eletrocatálise e, consequentemente, a reprodutibilidade. Na Tabela 1 são resumidos os valores de potencial de pico descritos anteriormente e os valores de potencial de *onset* (de início do processo de oxidação), mais comumente utilizado para caracterização dos processos eletrocatalíticos.

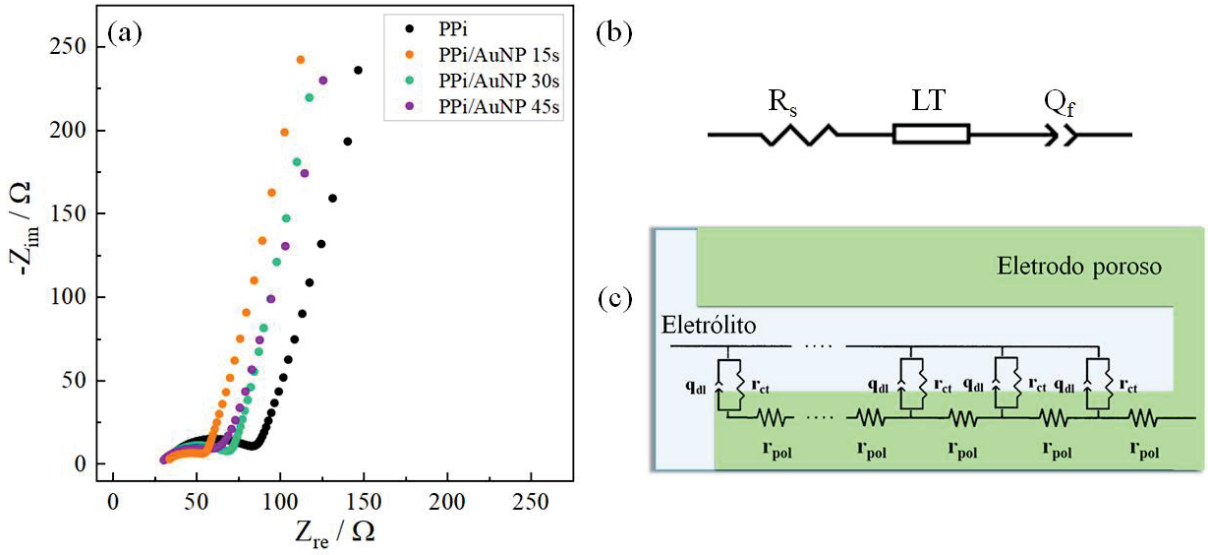
TABELA 1 – VALORES DE POTENCIAL PARA OXIDAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO EM PBS PARA OS DIFERENTES MATERIAIS AVALIADOS

Material	**Potencial de Onset (mV)**	**Potencial de Pico (mV)**
Polipirrol	+02	200
PPi/AuNP 15s	-62	50
PPi/AuNP 30s	-44	130
PPi/AuNP 45s	-34	70
Grafite	+33	350

FONTE: A autora (2024).

Para entender melhor a influência das nanopartículas de ouro no comportamento eletroquímico do polipirrol, os eletrodos modificados também foram caracterizados por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na presença do AA. O valor de potencial *dc* aplicado durante a medida foi de 0,4 V, valor suficiente para oxidar AA em todos os materiais. Os gráficos de Nyquist e o circuito equivalente usado para ajustar os dados do EIE são mostrados na Figura 24.

FIGURA 24 – (A) DIAGRAMAS DE NYQUIST DE PPi, PPi/AuNP 15s, PPi/AuNP 30s e PPi/AuNP 45s EM PBS CONTENDO 5 mmol L^{-1} DE AA EM POTENCIAL DC DE 0,4 V; (B) CIRCUITO EQUIVALENTE USADO PARA AJUSTAR OS DADOS RESULTANTES DA EIE, E (C) O MODELO DE LINHA DE TRANSMISSÃO (LT) DENTRO DO PORO DO ELETRODO



FONTE: A autora (2024).

Os dados obtidos foram ajustados considerando um circuito equivalente que inclui uma resistência em série (R_s), representando a resistência do eletrólito, cabos e coletores de corrente. O achatamento dos semicírculos pode ser um primeiro indicativo de que o polímero condutor atua como um eletrodo poroso, sugerindo que o modelo também incorpore uma linha de transmissão. Neste caso, utilizou-se uma linha de transmissão de canal único com um elemento distribuído χ que representa a impedância por unidade de comprimento ($\Omega\ m^{-1}$). Esse elemento é transversal à superfície externa, onde ocorre a queda ôhmica, resultando na distribuição de corrente ao longo do material polimérico. Além disso, o modelo inclui um segundo elemento distribuído ζ descrito como comprimento de impedância (Ω m), paralela à superfície macroscópica. Esse elemento reflete a distribuição ao longo dos poros dos processos interfaciais representados pela resistência de transferência de carga (r_{ct}) em paralelo com um elemento de fase constante (*Constant Phase Element* – CPE) que modelam a capacitância de dupla camada na interface eletrodo/eletrólito (q_{dl}). O parâmetro n_{dl} varia de 0 a 1, onde a unidade representa um capacitor ideal.[111,112] Ainda há outro elemento de fase constante, relacionado ao processo de acumulação de carga dentro do filme polimérico para manter a eletroneutralidade durante os processos redox (Q_{lf}), com um fator de idealidade (n_{lf}), relacionado à homogeneidade do processo de intercalação.[112] Os parâmetros obtidos através do ajuste de dados resultantes da EIE são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIE PARA OS ELETRODOS DE PPy/AuNP EM SUBSTRATO DE GRAFITE

Eletrodo	**R_s / Ω**	**r_{ct} / Ω**	**q_{dl}/mF·s^{n-1}**	**n_{dl}**	**r_{pol} / Ω**	**Q_{lf} /mF·s^{n-1}**	**n_{lf}**
Polipirrol	25,68	47,93	0,14	0,69	38,08	6,07	0,81
PPi/AuNP 15s	27,65	24,38	0,65	0,56	16,94	6,00	0,84
PPi/AuNP 30s	24,39	34,36	0,20	0,67	41,20	6,65	0,85
PPi/AuNP 45s	26,38	24,12	0,66	0,73	51,86	6,36	0,83

FONTE: A autora (2024).

Com a aplicação do modelo de circuito equivalente, foi possível obter informações relevantes sobre os materiais. As variações nos valores dos parâmetros de EIE foram consideradas relevantes apenas quando excederam 10%, em função do erro inerente ao ajuste dos dados.

As variações de R_s não podem ser discutidas adequadamente devido a mudanças na constante da célula em cada experimento. Os valores de r_{ct}, que estão relacionados com a resistência à oxidação de AA na superfície do material, diminuíram na presença de AuNP, destacando o comportamento eletrocatalítico das nanopartículas metálicas, como também foi verificado na voltametria cíclica, mostrada anteriormente (Figura 23).

Além da presença das partículas metálicas, o tamanho, a distribuição e a quantidade das nanopartículas também podem influenciar o processo de oxidação do AA. A capacitância da dupla camada elétrica, representada por q_{dl}, aumentou acima de 300% para PPi/AuNP 15s em relação ao polipirrol puro, indicando uma maior área eletroativa para este material. A diminuição no valor de n_{dl}, indica uma superfície menos homogênea na presença das AuNPs. É possível observar uma distribuição de AuNPs mais heterogênea para PPi/AuNP 15s em relação ao PPi, com uma redução de 18,8% (Figura 18a,). No entanto, para PPi/AuNP 30s e PPi/AuNP 45s, o parâmetro n_{dl} apresentou valores maiores, provavelmente devido ao alto número de agregados de AuNP formados neste caso, como visto nas imagens de MEV (Figura 18). O parâmetro r_{pol} evidencia uma forma mais condutora de polímero na presença de AuNP, para PPi/AuNP 15s, com uma diminuição de 55,5% em relação ao PPi, indicando que as nanopartículas estão favorecendo um maior estado de dopagem do polímero. Para PPi/AuNP 30s e PPi/AuNP 45s, a r_{pol} aumentou em comparação com PPi/AuNP 15s em 143,2 e 206,1%, respectivamente, provavelmente devido à superoxidação de polipirrol causada pela redução do ouro em conformidade com os espectros de infravermelho para estas amostras. Os parâmetros Q_{lf} e n_{lf} não apresentaram alterações relevantes na presença das nanopartículas de ouro,

mostrando que o processo de intercalação iônica do polímero não é afetado pela presença das AuNP. Este resultado corrobora a pouca alteração observada nas voltametrias cíclicas para os materiais (Figura 22) e resultados semelhantes foram observados anteriormente.[113]

4.2 MATERIAL COMPÓSITO PPi/AuNP EM SUBSTRATO DE MALHA DE AÇO

A partir dos resultados apresentados no item 4.1 relativos à síntese do compósito de polipirrol com nanopartículas de ouro depositadas em grafite, a síntese do material PPi/AuNP foi realizada em um substrato de malha de aço inoxidável, visando a aplicação em dispositivos supercapacitores flexíveis. Para esta parte do estudo focou-se em avaliar o material que apresentou melhor desempenho e que não sofre superoxidação. Por isso a síntese do material no substrato de malha de aço trata-se da deposição de ouro com período de quinze segundos. Para simplificação o material PPi/AuNP 15s será nomeado como PPi/AuNP.

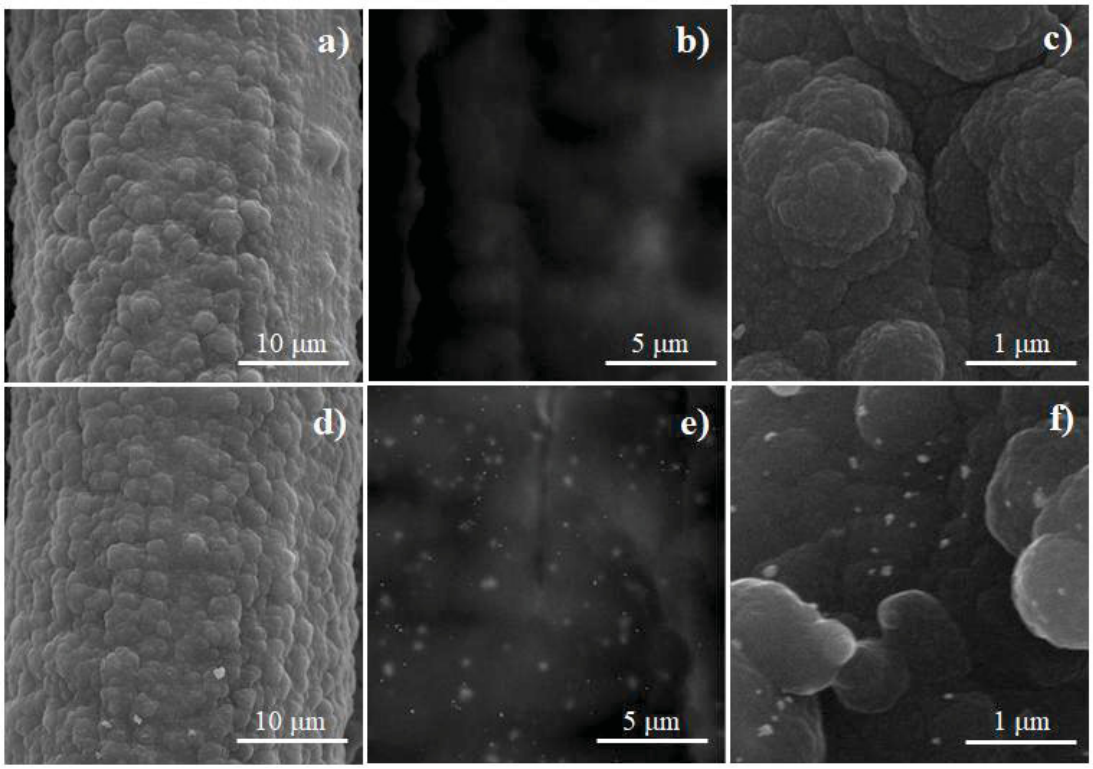
A deposição e a morfologia do material foram inicialmente avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. Em seguida, as propriedades eletroquímicas foram exploradas por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Ademais, ciclos de carga e descarga galvanostática foram aplicados para testar o desempenho do material no contexto de armazenamento de energia como supercapacitores.

4.2.1 Caracterização por microscopia eletrônica

A morfologia de superfície do eletrodo de grafite e dos eletrodos modificados foram caracterizadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 25.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons secundário permitem obter informações da morfologia da superfície da amostra. Sendo assim, a morfologia globular característica foi observada para o eletrodo modificado com polipirrol e também com a incorporação das nanopartículas de ouro conforme observado também na Figura 18, indicando sucesso na formação do PPi/AuNP no novo substrato. O modo de elétrons retroespalhado, permite distinguir regiões com diferentes composições, sendo o ouro capaz de refletir mais elétrons, aparecendo mais brilhante, como é possível identificar nas imagens Figura 25b,e.

FIGURA 25 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA PPi EM (A), (B) E (C) E PARA PPi/AuNP EM (D), (E) E (F). AS IMAGENS (B) E (E) FORAM ADQUIRIDAS EM MODO DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, ENQUANTO AS DEMAIS (A, C, D E F) EM MODO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS.



FONTE: A autora (2024).

4.2.2 Propriedades eletroquímicas de PPi/AuNP em substrato de malha de aço

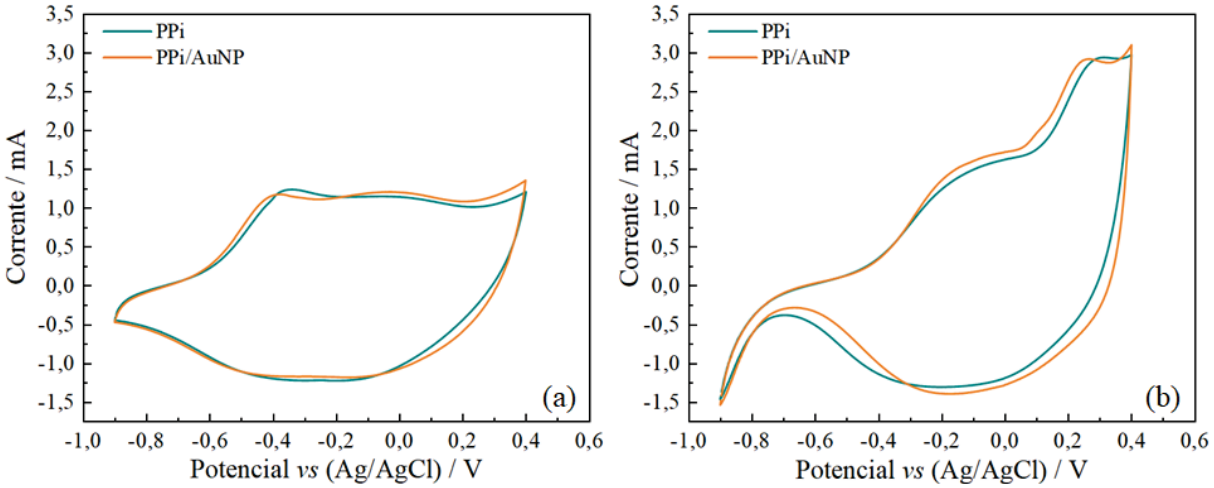
O material compósito PPi/AuNP depositado em substrato de malha de aço foi caracterizado eletroquimicamente em eletrólito gel de alginato de sódio em célula de três eletrodos para verificar a influência das AuNPs no comportamento eletroquímico do polipirrol como eletrodo de do supercapacitor.

Na ausência de ácido ascórbico no gel de alginato, os voltamogramas obtidos (Figura 26), apresentam o perfil típico para eletrodo de polipirrol com os dois picos largos de oxidação e um mais evidente de redução, associado aos processos de dopagem e desdopagem do PPi. Há também a grande corrente capacitiva relacionada à dupla camada elétrica e, também, aos processos de dopagem, típico de um pseudocapacitor com eletrodo polimérico. Além disso, é possível constatar que a incorporação das nanopartículas de ouro resulta em uma diminuição discreta dos potenciais de pico do próprio polímero.

Na Figura 26b, são mostrados os voltamogramas em eletrólito gel contendo ácido ascórbico, que foi utilizado como sonda redox para uma melhor avaliação do comportamento

eletroquímico dos materiais. Destaca-se o pico relacionado ao processo do ácido ascórbico possui um perfil mais definido em relação ao PPi puro até o limite do voltamograma em 0,4 V, devido ao fato de a presença das AuNP levar a uma pequena diminuição do potencial de oxidação do ácido ascórbico na região de potencial próxima de 0,2 V.

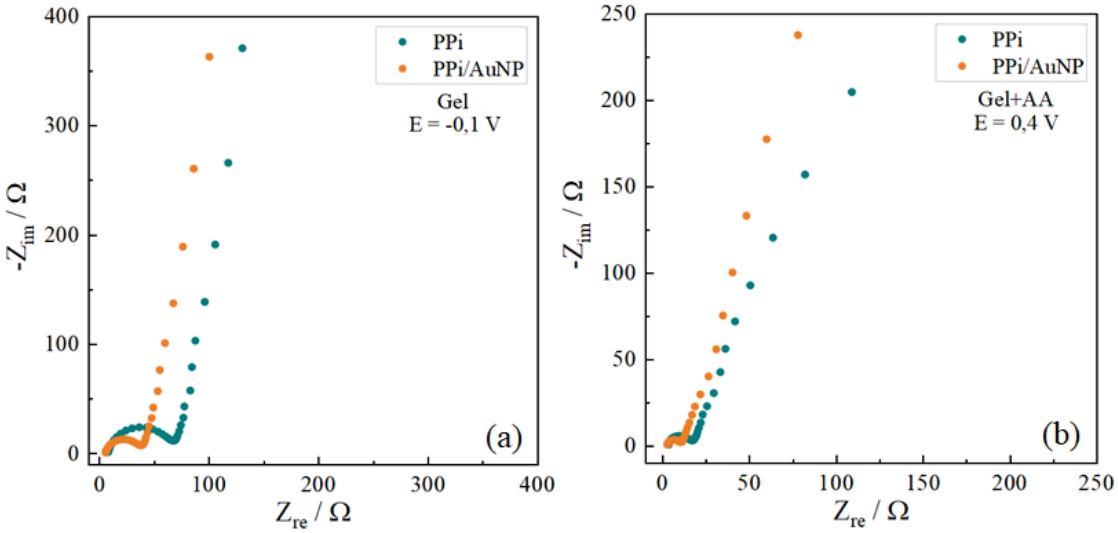
FIGURA 26 – VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS POR PPi e PPi/AuNP 15s EM ELETRÓLITO GEL NA (A) AUSÊNCIA E (B) PRESENÇA DE ÁCIDO ASCORBICO. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,02 V s^{-1}



FONTE: A autora (2024).

Assim como nos experimentos nos eletrodos de substrato de grafite, a espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliar a influência das nanopartículas de ouro no comportamento eletroquímico do polipirrol no eletrólito de gel de alginato, tanto na presença quanto na ausência de ácido ascórbico. Na ausência de AA, o potencial *dc* aplicado foi de -0,1 V, enquanto na sua presença foi ajustado para 0,4 V, valor necessário para sua oxidação. Os gráficos de Nyquist são mostrados na Figura 27.

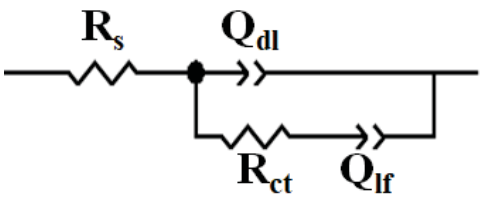
FIGURA 27 – GRÁFICOS DE NYQUIST PARA PPi e PPi/AuNP OBTIDOS EM (A) ELETRÓLITO GEL EM POTENCIAL -0,1 V E (B) ELETRÓLITO GEL COM ÁCIDO ASCÓRBICO EM POTENCIAL 0,4 V



FONTE: A autora (2024).

Conforme comentado anteriormente, quando os materiais foram depositados em eletrodo de grafite, um modelo de linha de transmissão foi utilizado para representar a natureza porosa do filme de PPi, onde a queda de potencial dentro dos poros foi significativa. Para avaliar o comportamento do PPi/AuNP depositado em malha de aço, foi possível utilizar um circuito equivalente mais simples para o ajuste dos dados, uma vez que a porosidade do filme não se mostrou tão evidente, comprovado pelos valores de n_{dl} e n_{lf}. O circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIE é mostrado na Figura 28.

FIGURA 28 – CIRCUITO EQUIVALENTE USADO PARA AJUSTAR OS DADOS RESULTANTES DA EIE PARA PPi E PPi/AuNP EM SUBSTRATO DE MALHA DE AÇO AVALIADOS EM ELETRÓLITO GEL



FONTE: A autora (2024).

Esse circuito é composto por uma resistência em série (R_s) que representa a resistência ôhmica do sistema, por uma resistência de transferência de carga R_{ct}, conectada em paralelo a um CPE associado à formação da dupla camada elétrica (Q_{dl}) com um fator de idealidade (n_{dl}), relacionado à homogeneidade da interface eletrodo/eletrólito. Em seguida, um segundo CPE,

relacionado aos processos de intercalação de carga na estrutura polimérica (Q_{lf}) com um fator de idealidade (n_{lf}), relacionado à homogeneidade do processo de intercalação de cargas.

Os parâmetros obtidos através do ajuste de dados resultantes da EIE são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIE PARA PARA PPi E PPi/AuNP EM SUBSTRATO DE MALHA DE AÇO AVALIADOS EM ELETRÓLITO GEL

Eletrodo	**E / V**	**R_s / Ω**	**R_{ct} / Ω**	**Q_{dl}/mF·s^{n-1}**	**n_{dl}**	**Q_{lf} /mF·s^{n-1}**	**n_{lf}**
Eletrólito gel							
Polipirrol	-0,1	7,87	62,87	0,34	0,83	33,28	0,89
PPi/AuNP	-0,1	5,82	34,72	0,43	0,81	33,38	0,88
Eletrólito gel com ácido ascórbico							
Polipirrol	0,4	3,41	13,81	0,33	0,87	42,26	0,80
PPi/AuNP	0,4	2,75	8,44	0,53	0,79	43,26	0,83

FONTE: A autora (2024).

As variações de R_s não podem ser discutidas adequadamente devido a mudanças na constante da célula em cada experimento. Os valores de R_{ct}, para o eletrólito em gel sem AA diminuíram em 44,8 % mostrando que a incorporação das nanopartículas promove o favorecimento dos processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito na presença do ouro no eletrodo. Quando o eletrólito contém ácido ascórbico, observa-se uma redução na resistência à oxidação do AA na superfície do material ainda maior, em torno de 38,9% atribuída ao comportamento eletrocatalítico das nanopartículas metálicas, como também foi verificado na voltametria cíclica, mostrada anteriormente (Figura 26d).

Para os dois casos, ou seja, na presença e ausência de ácido ascórbico no eletrólito houve aumento de 27% e 59% na capacitância da dupla camada elétrica (Q_{dl}) na presença de AuNPs, sugerindo maior área interfacial eletrodo/eletrólito. A redução do n_{dl}, pela menor homogeneidade da superfície, foi mais evidente no cenário da reação de oxidação do ácido ascórbico, com redução de 9,2%. Novamente, os parâmetros Q_{lf} e n_{lf} quase não se alteraram na presença das nanopartículas de ouro, mostrando que o processo de intercalação iônica na estrutura polimérica não é afetado pela presença das AuNP.

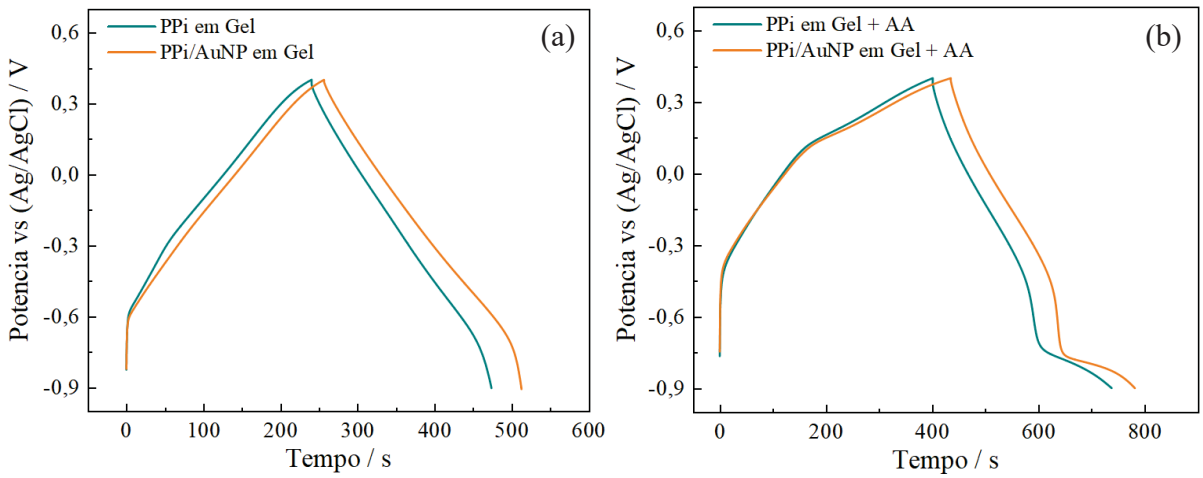
4.2.2.1 Curvas de carga e descarga galvanostáticas para PPi/AuNP

Para avaliar o desempenho do PPi/AuNP no armazenamento de energia para aplicação de eletrodo de supercapacitores, foram realizadas curvas de carga e descarga galvanostáticas inicialmente no sistema de três eletrodos utilizando eletrólito em gel.

Na Figura 29 estão apresentadas as curvas galvanostáticas para a densidade de corrente de 1 A g^{-1} comparando os cenários de presença e ausência do ácido ascórbico no eletrólito gel. Na Figura 29a, é possível observar perfil típico de supercapacitores, caracterizado por uma curva quase triangular, indicando comportamento predominantemente capacitivo. Não há mudanças significativas no comportamento (mesmo perfil da curva) entre os materiais analisados, embora se destaque um leve aumento no tempo de carga e descarga no material PPi/AuNP.

A presença do ácido ascórbico no eletrólito gel (Figura 29b) altera o perfil das curvas pela contribuição da reação faradaica de oxidação do AA. Entre os materiais analisados, o comportamento é semelhante, embora novamente se destaque um discreto aumento no tempo de carga e descarga para o PPi/AuNP, indicando maior energia armazenada no eletrodo.

FIGURA 29 – CURVAS GALVANOSTÁTICAS DE CARGA E DESCARGA A 1 A g^{-1} PARA PPi e PPi/AuNP EM (A) ELETRÓLITO GEL E (B) ELETRÓLITO GEL COM ÁCIDO ASCÓRBICO

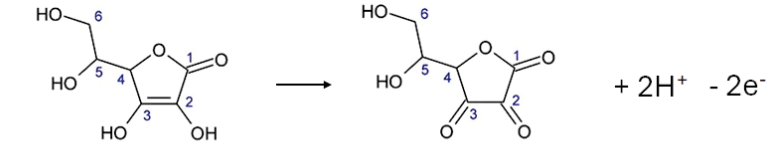


FONTE: A autora (2024).

A adição de uma pequena quantidade de ácido ascórbico ao eletrólito foi avaliada como estratégia para otimizar o desempenho eletroquímico do supercapacitor. A intenção foi verificar se o ácido ascórbico, atuando como uma espécie redox, poderia proporcionar capacidade adicional de armazenamento de carga por meio de processos faradaicos. De fato,

sua presença no eletrólito introduziu reações faradaicas, aumentando os tempos de carga e descarga dos eletrodos. Por outro lado, durante a descarga, ao atingir -0,7 V, observa-se uma reação de redução, evidente pela alteração na variação do potencial ao longo do tempo, em concordância com os resultados obtidos na voltametria (Figura 26b). Como a oxidação do ácido ascórbico (Figura 30) não é reversível, essa reação faradaica pode estar associada à redução de um subproduto formado durante o processo de oxidação[114,115].

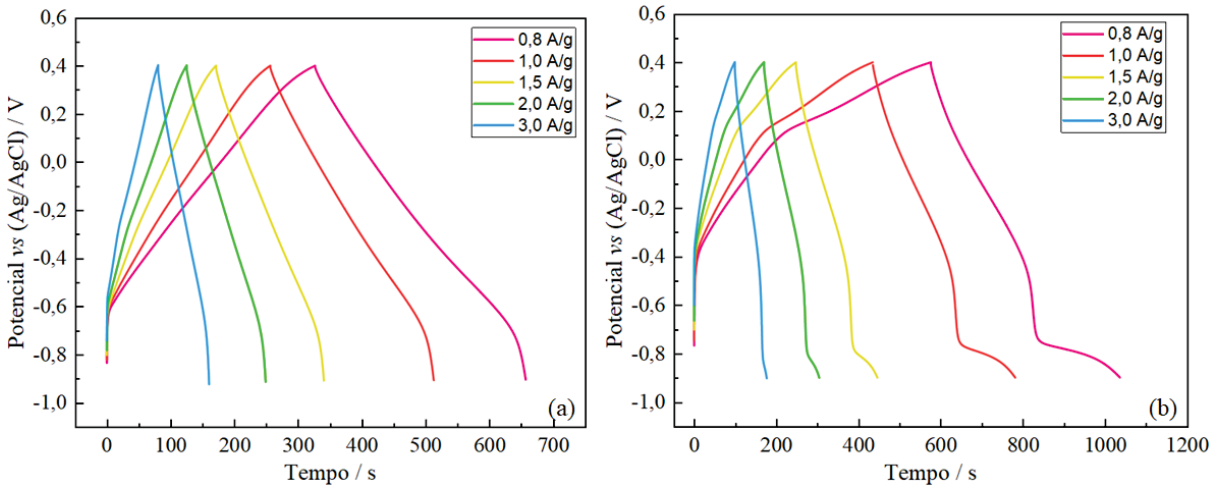
FIGURA 30 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO



FONTE: A autora (2024).

A Figura 31 apresenta as curvas galvanostáticas para diferentes valores de densidade de corrente para o PPi/AuNP.

FIGURA 31 – CURVAS GALVANOSTÁTICAS DE CARGA E DESCARGA EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE PARA PPi/AuNP EM (A) ELETRÓLITO GEL E (B) ELETRÓLITO GEL COM ÁCIDO ASCÓRBICO



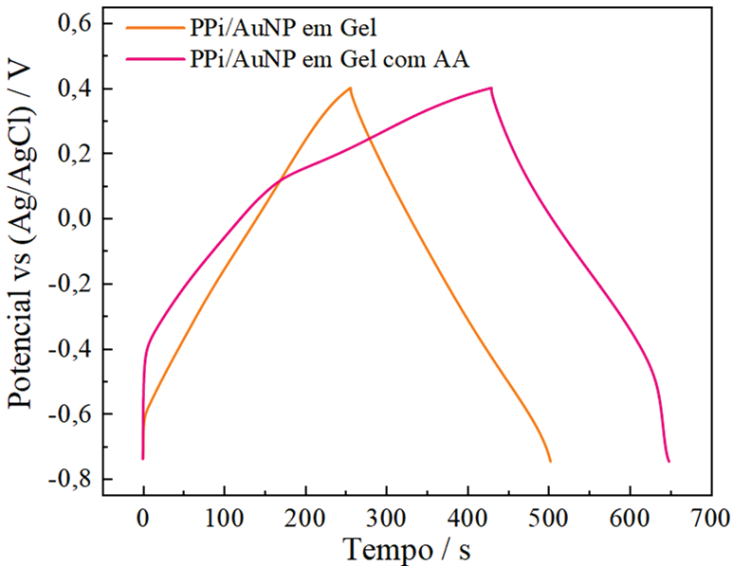
FONTE: A autora (2024).

O perfil das curvas se mantém consistente nos dois cenários analisados, porém, observa-se que os tempos de carga e descarga aumentam em menores densidades de corrente. Isso ocorre porque, em correntes menores, o sistema tem mais tempo para equilibrar os

processos de difusão e permitir a mobilidade iônica até os sítios ativos do polímero, resultando em uma carga e descarga mais completa. Em contrapartida, em altas densidades de corrente, o tempo é insuficiente para a intercalação completa na matriz polimérica, resultando numa menor acumulação de carga, o que se reflete no menor tempo de descarga. Além disso, a cauda presente nas proximidades de -0,7 V, na presença de AA (Figura 29b) associado a reações faradaicas do sistema, é mais pronunciada nas menores densidades de corrente.[116]

Considerando que a cauda nas curvas GCD pode estar relacionada à reações paralelas como a degradação do eletrólito e pode comprometer a estabilidade do gel, optou-se por restringir a janela de potencial ao limite de -0,75 V, em vez de -0,9 V, conforme ilustrado na Figura 32.

FIGURA 32 – CURVAS GALVANOSTÁTICAS DE CARGA E DESCARGA A 1 A g^{-1} PARA PPi/AuNP EM ELETRÓLITO GEL COM E SEM ÁCIDO ASCÓRBICO COM LIMITE DE DESCARGA DE -0,75 V



FONTE: A autora (2024).

A Tabela 4 apresenta os valores médios de capacitância específica (C), calculados a partir das curvas galvanostáticas de descarga utilizando a Equação 1, e os valores de eficiência coulômbica (η), determinados pela Equação 5, que representa a relação entre a carga recuperada e a carga armazenada.

$$\eta\ (\%) = \frac{t_{descarga}}{t_{carga}} \qquad Eq.5$$

TABELA 4 – VALORES DE CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA E EFICIÊNCIA COULOMBICA PARA PPi E PPi/AuNP EM ELETRÓLITO GEL COM E SEM ÁCIDO ASCÓRBICO

	PPi eletrólito gel		**PPi/AuNP eletrólito gel**	
J / A g^{-1}	C / F g^{-1}	η %	C / F g^{-1}	η %
0,8	191,9	95	199,6	97
1,0	189,7	94	193,6	97
1,5	180,9	95	189,5	96
2,0	176,7	95	187,2	96
3,0	170,9	96	181,9	97
	PPi eletrólito gel + AA		**PPi/AuNP eletrólito gel + AA**	
J / A g^{-1}	C / F g^{-1}	η %	C / F g^{-1}	η %
0,8	259,7	63	237,5	62
1,0	201,7	63	221,6	61
1,5	195,8	63	188,1	61
2,0	180,7	68	179,1	63
3,0	174,9	80	171,0	69

FONTE: A autora (2024).

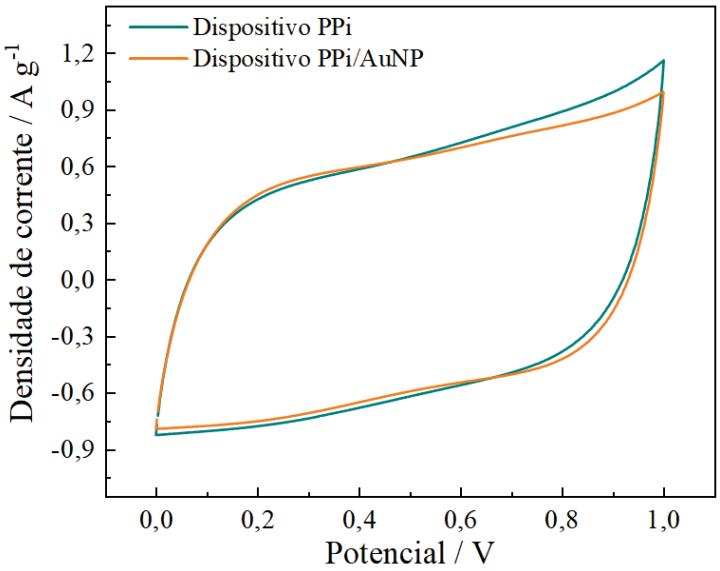
A partir da análise dos dados médios apresentados na Tabela 4, foi possível obter informações relevantes sobre os sistemas avaliados. A presença de nanopartículas de ouro no polipirrol, embora apresente valores superiores de capacitância comparado ao PPi puro em eletrólito gel sem ácido ascórbico, o teste t de Student não comprovou evidência estatística suficiente para afirmar que existe uma diferença significativa entre as condições testadas. Outro fator que deve ser destacado é que a presença do AA no eletrólito introduziu reações faradaicas, aumentando o tempo total de um ciclo de carga e descarga dos eletrodos e, portanto, a capacitância. No entanto, a eficiência coulômbica ficou prejudicada devido à irreversibilidade da reação de oxidação do AA, apresentando valores superiores a 94% sem o ácido ascórbico e passando a valores próximos a 63% na presença da molécula. Desta forma, optou-se por utilizar o gel na ausência de AA para os próximos experimentos.

4.2.3 Supercapacitor flexível simétrico com PPi/AuNP

Para uma análise mais aprofundada do desempenho do PPi/AuNP em supercapacitores, foi construído um dispositivo supercapacitor simétrico e flexível de dois eletrodos. A flexibilidade foi possível pela utilização da malha de aço como substrato e pelo filamento de TPU utilizado para imprimir o *case* externo do dispositivo (Figura 16).

A Figura 33 apresenta a caracterização eletroquímica dos dispositivos por voltametria cíclica. Os resultados indicam que a incorporação das nanopartículas de ouro não teve influência perceptível no perfil voltamétrico do dispositivo.

FIGURA 33 – VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA DISPOSITIVOS SIMÉTRICOS DE PPi e PPi/AuNP. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,02 V s^{-1}

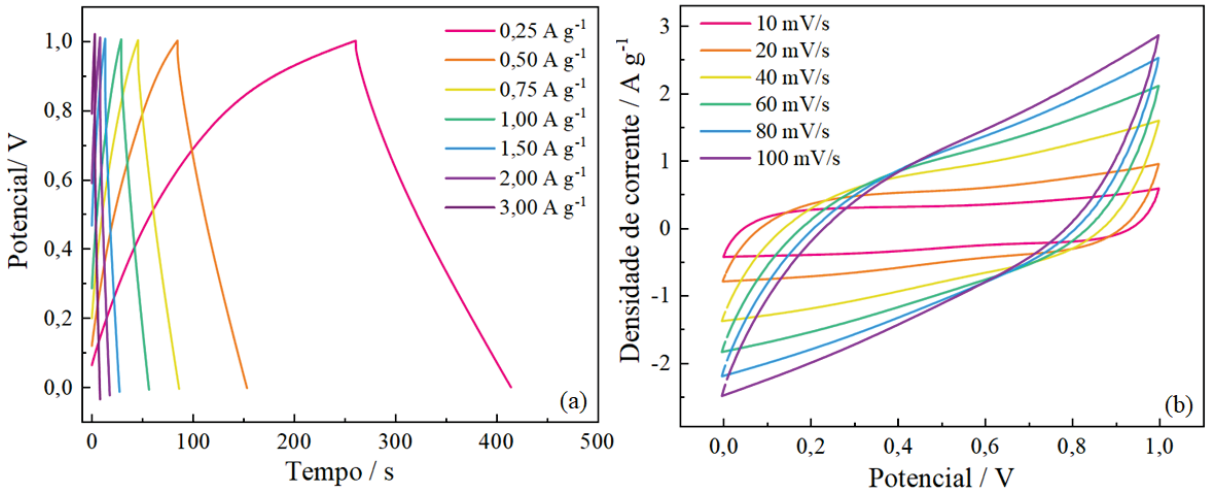


FONTE: A autora (2024).

As curvas de carga e descarga galvanostáticas em diferentes densidades de corrente e voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura obtidas para o dispositivo simétrico utilizando PPi/AuNP como eletrodo estão apresentadas na Figura 34.

Pelo mecanismo de armazenamento de energia por intercalação de carga, em menores densidades de corrente e menores taxas de varredura proporcionam maior tempo para equilibrar a difusão e a mobilidade iônica até os sítios ativos do polímero, resultando em armazenamento de energia mais completo. Em contrapartida, em correntes ou taxas de varredura elevadas, o tempo insuficiente para que ocorra a difusão e a mobilidade iônica limita a intercalação dos íons na matriz polimérica, reduzindo a acumulação de carga e encurtando os tempos de descarga.[116]

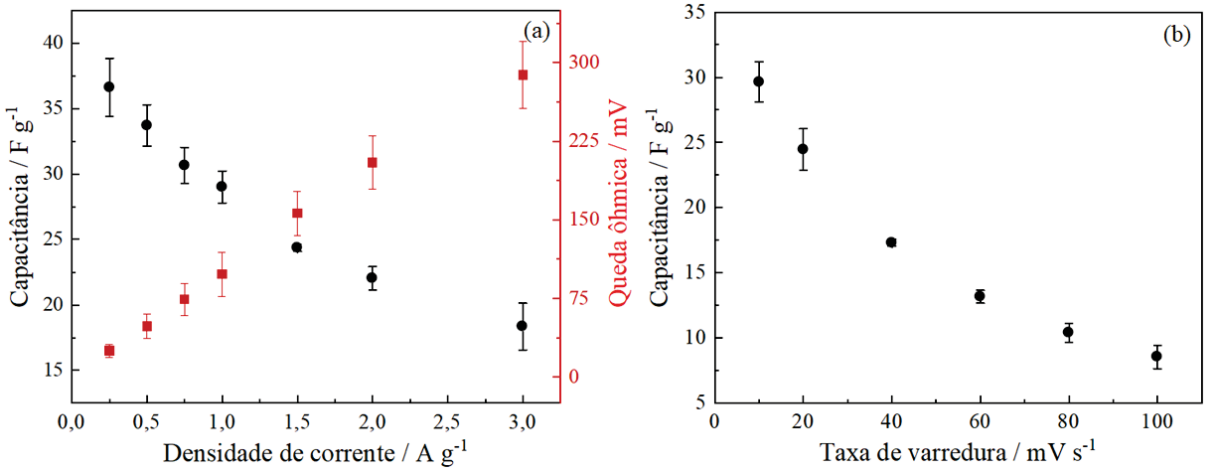
FIGURA 34 – (A) CURVAS GALVANOSTÁTICAS EM DIFERENTES DENSIDADES DE CARGA E (B) VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA DIFERENTES TAXAS DE VARREDURA PARA O DISPOSITIVO SIMÉTRICO DE PPi/AuNP



FONTE: A autora (2024).

A partir destes resultados e aplicação da Equações 1 e 2 foi possível obter os valores de capacitância e queda ôhmica para o dispositivo apresentados na Figura 35.

FIGURA 35 – CAPACITÂNCIA E RESISTÊNCIA ÔHMICA PARA DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE E CAPACITÂNCIA PARA DIFERENTES TAXAS DE VARREDURA PARA O DISPOSITIVO SIMÉTRICO DE PPi/AuNP



FONTE: A autora (2024).

Os valores médios de capacitância específica (C), queda ôhmica (IR) e de eficiência coulômbica (η), calculados a partir das curvas galvanostáticas para os dispositivos estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 – VALORES DE CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA, QUEDA ÔHMICA E EFICIÊNCIA COULOMBICA PARA DISPOSITIVO SIMÉTRICO DE PPi E PPi/AuNP

	Dispositivo PPi			**Dispositivo PPi/AuNP**		
J / A g^{-1}	C / F g^{-1}	IR / mV	η %	C / F g^{-1}	IR / mV	η %
0,25	35,27	30,7	76	36,6	25,0	77
0,5	31,39	60,7	88	33,7	48,3	88
0,8	28,27	91,0	97	30,6	74,0	94
1,0	26,55	114,8	97	29,0	98,0	96
1,5	22,51	170,1	111	24,4	156,2	105
2,0	18,81	188,5	126	22,0	204,6	115
3,0	16,19	236,0	148	18,3	288,3	150

FONTE: A autora (2024).

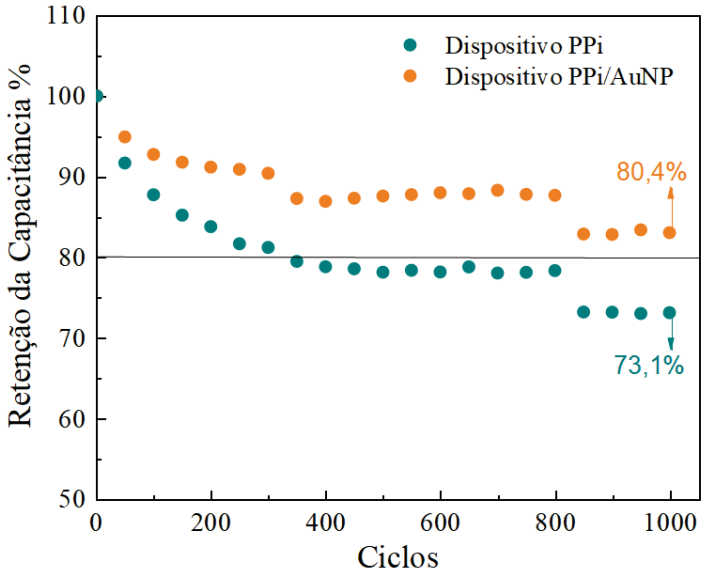
Conforme discutido anteriormente, a incorporação de nanopartículas de ouro no polipirrol apresentou resultados promissores, com maior capacitância e menor resistência de transferência de carga nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Essa tendência de maior capacitância se manteve ao avaliar o desempenho geral do dispositivo e com eletrodos grandes. No entanto, o teste t de Student não identificou evidências estatísticas suficientes para confirmar uma diferença significativa entre as condições testadas, tanto para a capacitância quanto para queda ôhmica.

Como a capacitância dos eletrodos de polímeros condutores é resultado da intercalação de carga na estrutura polimérica, os eletrodos são bastante suscetíveis à degradação durante a operação dos dispositivos nos ciclos de carga e descarga.[117] Para avaliar a estabilidade e o desempenho dos supercapacitores de PPi e PPi/AuNP ao longo do tempo, a retenção de capacitância foi avaliada por meio da aplicação de 1000 ciclos de carga e descarga e o resultado está apresentado na Figura 36.

A análise dos resultados indica que a degradação ao longo dos ciclos apresenta um comportamento semelhante entre os materiais. No entanto, para o material sem ouro, a perda inicial observada nos primeiros ciclos é mais acentuada, resultando em uma menor retenção de capacitância ao final do milésimo ciclo. A melhoria na estabilidade de polímeros condutores ao longo das ciclagens na presença de AuNPs foi observada anteriormente em outros trabalhos do grupo de pesquisa.[70,118] Dessa forma, embora as AuNPs não promovam um aumento expressivo nos valores de capacitância específica, sua presença mostrou-se bastante vantajosa para melhorar a estabilidade dos eletrodos com polímero condutor, uma característica que

geralmente apresenta desafios para esse tipo de material. O aumento da estabilidade de ciclagem pode estar relacionada ao menor valor de R_{ct} na presença de AuNPs, ou seja, o material apresenta transferência de carga facilitada na interface eletrodo/eletrólito e, consequentemente, o estresse mecânico é menor durante os ciclos de carga/descarga de longo prazo. [70]

FIGURA 36 – AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO E RETENÇÃO DA CAPACITÂNCIA INICIAL PARA DISPOSITIVO SIMÉTRICO DE PPi E PPi/AuNP

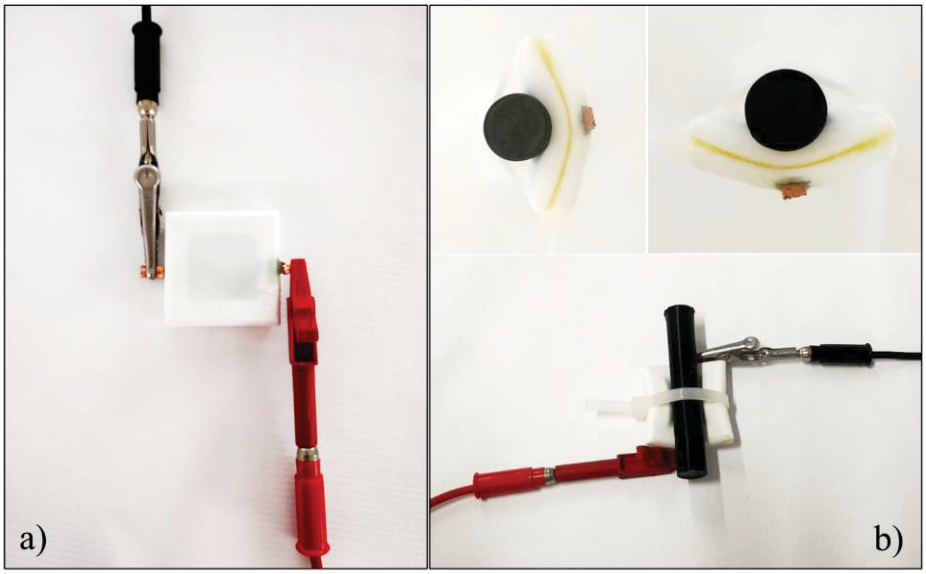


FONTE: A autora (2024).

4.2.3.1 Testes de flexibilidade para o supercapacitor simétrico de PPi/AuNP

Com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico e a estabilidade do supercapacitor em diferentes configurações mecânicas, o dispositivo supercapacitor simétrico de PPi/AuNP foi avaliado em três condições distintas: inicialmente na sua forma plana normal; em seguida, na forma curvada, obtida pela aplicação de uma tensão que resultou na formação de um ângulo de 30 graus; e, por fim, retornado à forma plana após a remoção da tensão. A Figura 37 apresenta as condições plana e curvada para o dispositivo.

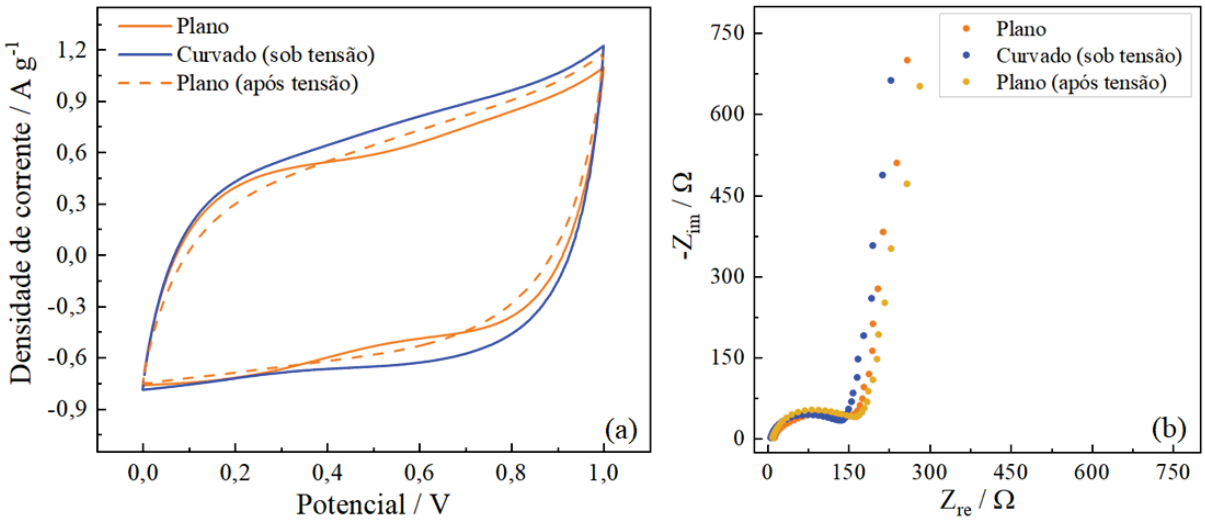
FIGURA 37 – (A) DISPOSITIVO PLANO E (B) DISPOSITIVO CURVADO SOB TENSÃO APLICADA PARA TESTE DE DESEMPENHO E FLEXIBILIDADE



FONTE: A autora (2024).

Em cada uma dessas condições, foram realizados experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica, EIE, GCD.

FIGURA 38 – (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA A 0,02 V s^{-1} E (B) GRÁFICOS DE NYQUIST PARA O DISPOSITIVO SIMÉTRICO DE PPi/AuNP NAS TRÊS CONDIÇÕES: FORMA PLANA INICIAL, CURVADA E PLANA APÓS REMOÇÃO DA TENSÃO



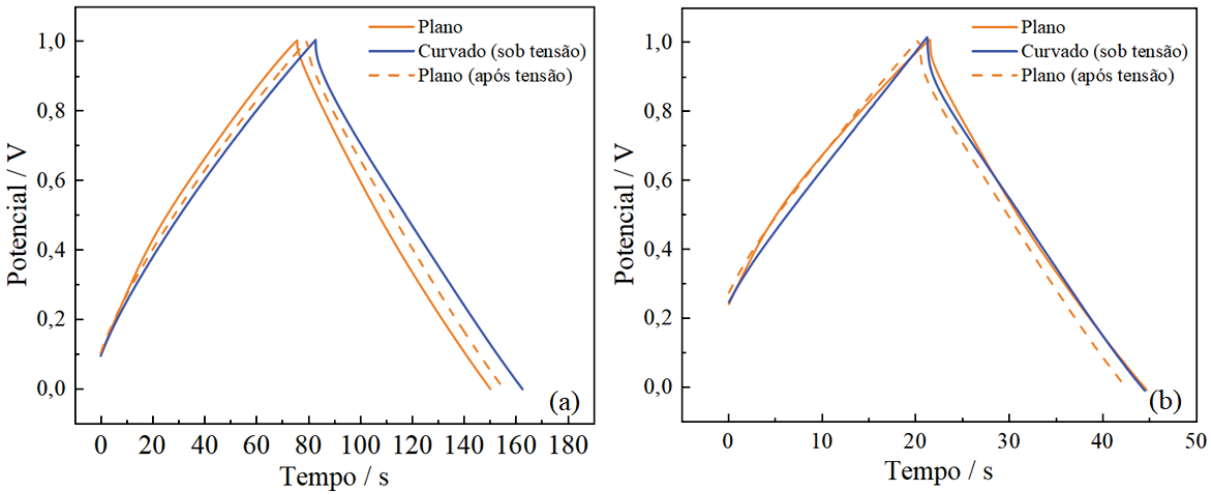
FONTE: A autora (2024).

Os resultados obtidos por voltametria cíclica e pelos gráficos de Nyquist apresentados na Figura 38 não mostraram diferenças significativas, indicando que o comportamento do

dispositivo supercapacitor se manteve consistente em três condições distintas de avaliação. Os gráficos de Nyquist mostraram semicírculos semelhantes em todas as condições, indicando que a resistência de carga e a capacidade de armazenamento não foram afetadas pela deformação.

Nas curvas de carga e descarga (GCD), mesmo com diferentes densidades de corrente aplicadas (Figura 23), os resultados foram consistentes, refletindo a mesma tendência observada nas análises anteriores.

FIGURA 39 – CURVAS GALVANOSTÁTICAS PARA O DISPOSITIVO SIMÉTRICO DE PPi/AuNP NAS TRÊS CONDIÇÕES: FORMA PLANA INICIAL, CURVADA E PLANA APÓS REMOÇÃO DA TENSÃO (A) 0,5 A g^{-1} E (B) 1,5 A g^{-1}



FONTE: A autora (2024).

Essa estabilidade nas características eletroquímicas sugere que o dispositivo flexível desenvolvido com eletrodos de PPi/AuNP pode operar de forma eficiente, independentemente das variações de forma, destacando sua robustez e viabilidade para aplicações em diferentes configurações.

4.3 MATERIAL COMPÓSITO PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ EM SUBSTRATO DE MALHA DE AÇO

No item anterior, os resultados do material de polipirrol com nanopartículas de ouro mostraram-se promissores em termos de eletrocatálise e estabilidade do supercapacitor. Com a finalidade de melhorar o desempenho do polipirrol como eletrodo de supercapacitor, especialmente visando ampliar a janela de potencial e aumentar a capacitância do dispositivo o compósito de PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ foi preparado em substrato de malha de aço.

Inicialmente, o compósito baseado em polipirrol e o complexo $[Ni(opba)]^{2-}$ foi depositado em malha de aço e caracterizado quanto às propriedades morfológicas por MEV e estruturais por FTIR. Devido à instabilidade do complexo em meio ácido, onde ele sofre desmetalização, sua síntese na presença do polímero tornou-se inviável nessas condições. Por isso, tanto o polipirrol quanto o compósito PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ foram sintetizados em meio neutro, garantindo a estabilidade do complexo e possibilitando uma comparação adequada entre os materiais

O comportamento eletroquímico do compósito foi avaliado utilizando-se técnicas como voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, bem como ciclos de carga e descarga galvanostática para avaliar o desempenho do material no contexto de armazenamento de energia como supercapacitores.

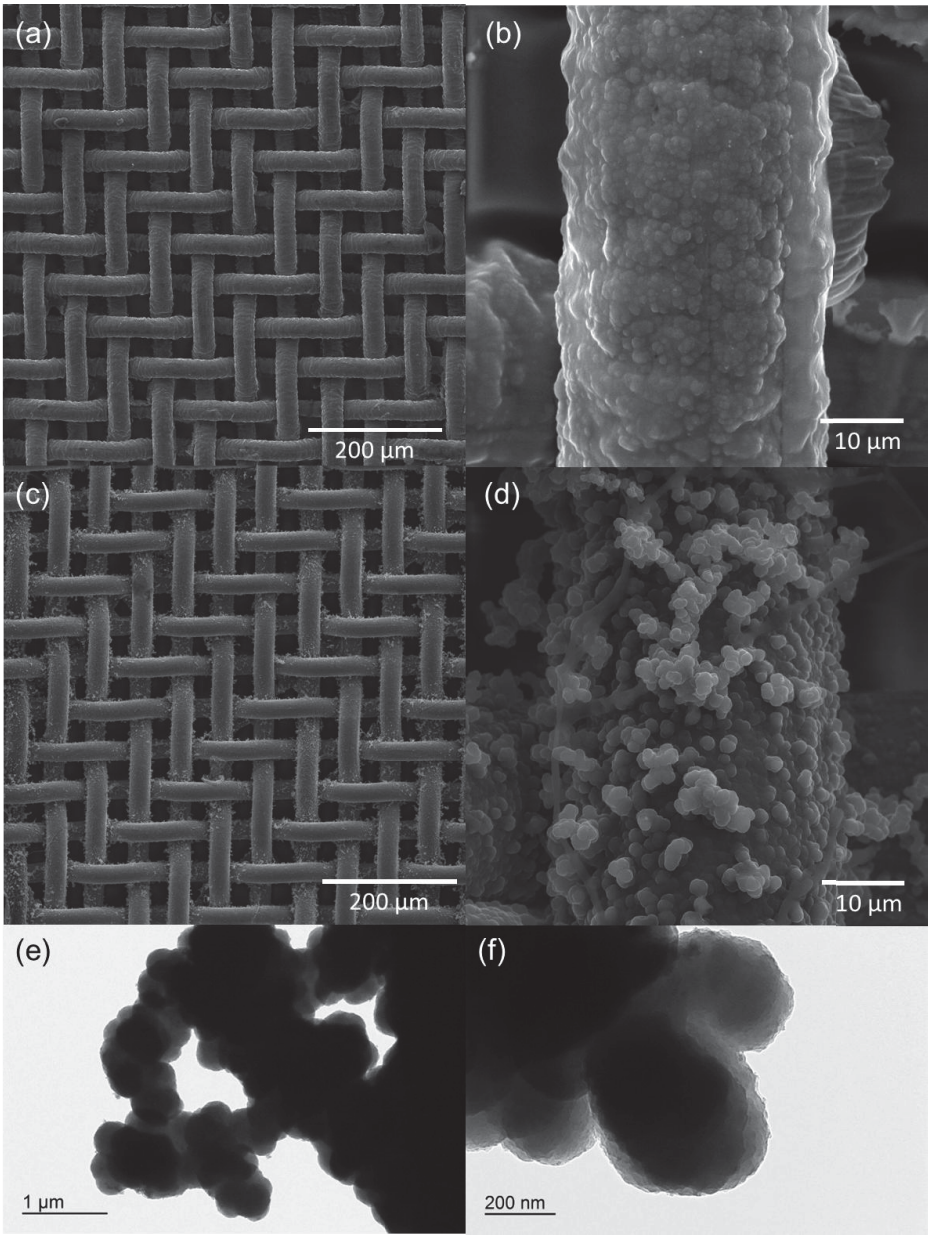
4.3.1 Caracterização por microscopia eletrônica

Os eletrodos modificados de PPi e PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ foram caracterizados por imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons secundário para se obter informações da morfologia do filme eletrodepositado, conforme mostrado na Figura 40.

Os dois materiais com diferentes morfologias foram depositados na malha de aço inoxidável, como visto nas imagens da Figura 40.

O polipirrol apresentou morfologia globular como encontrado na literatura [119–121] e semelhante ao obtido na deposição em grafite (Figura 18 e Figura 20). Na presença do complexo $[^{n}Bu_4N]_2[Ni(opba)]$, o polipirrol apresentou a morfologia globular, no entanto com um aspecto menos compactado, indicando um crescimento 3D proeminente (Figura 40d) e um possível aumento da área superficial. O eletrodo de PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ foi caracterizado, também, por imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro, como mostrado nas Figura 40e,f. A morfologia esférica dos glóbulos de polímero pode ser observada na coloração mais escura nas imagens, principalmente para o eletrodo PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$, onde foi possível determinar o diâmetro externo médio dos glóbulos, com um valor de 358±74 nm.

FIGURA 40 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA OBTIDAS EM MODO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIO PARA (A-B) PPI E (C-D) PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ E IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO EM CAMPO CLARO PARA (E-F) PPi/[Ni(opba)]^{2}



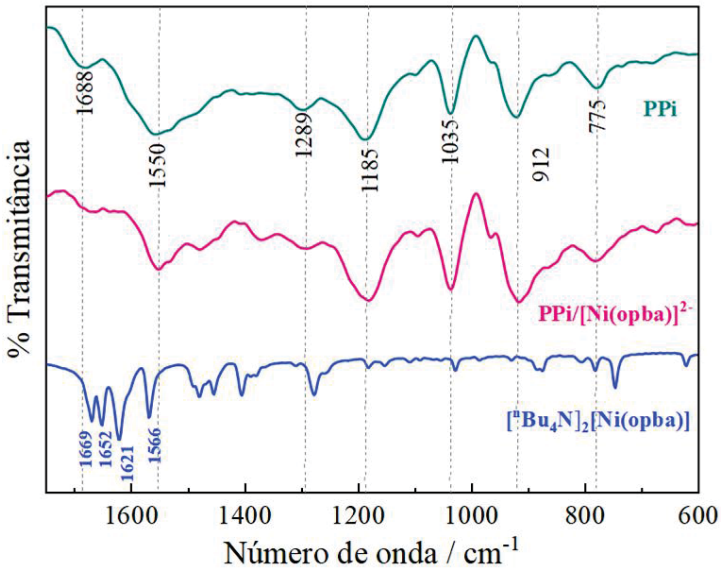
FONTE: A autora (2024).

Embora as imagens revelem um crescimento tridimensional mais acentuado, não sugerem uma mudança drástica na morfologia. O crescimento tridimensional do filme polimérico sugere que o complexo de [Ni(opba)]$^{2-}$ pode estar atuando no desenvolvimento da estrutura do polipirrol 3D proeminente.

4.3.2 Caracterização por espectroscopia de infravermelho

Os eletrodos modificados de PPi e PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, bem como o complexo [^{n}Bu$_4$N]$_2$[Ni(opba)], conforme mostrado na Figura 41.

FIGURA 41 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA O ELETRODO DE PPi (LINHAVERDE), PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ (LINHA ROSA) E [^{n}Bu$_4$N]$_2$[Ni(opba)] (LINHA AZUL)



FONTE: A autora (2024).

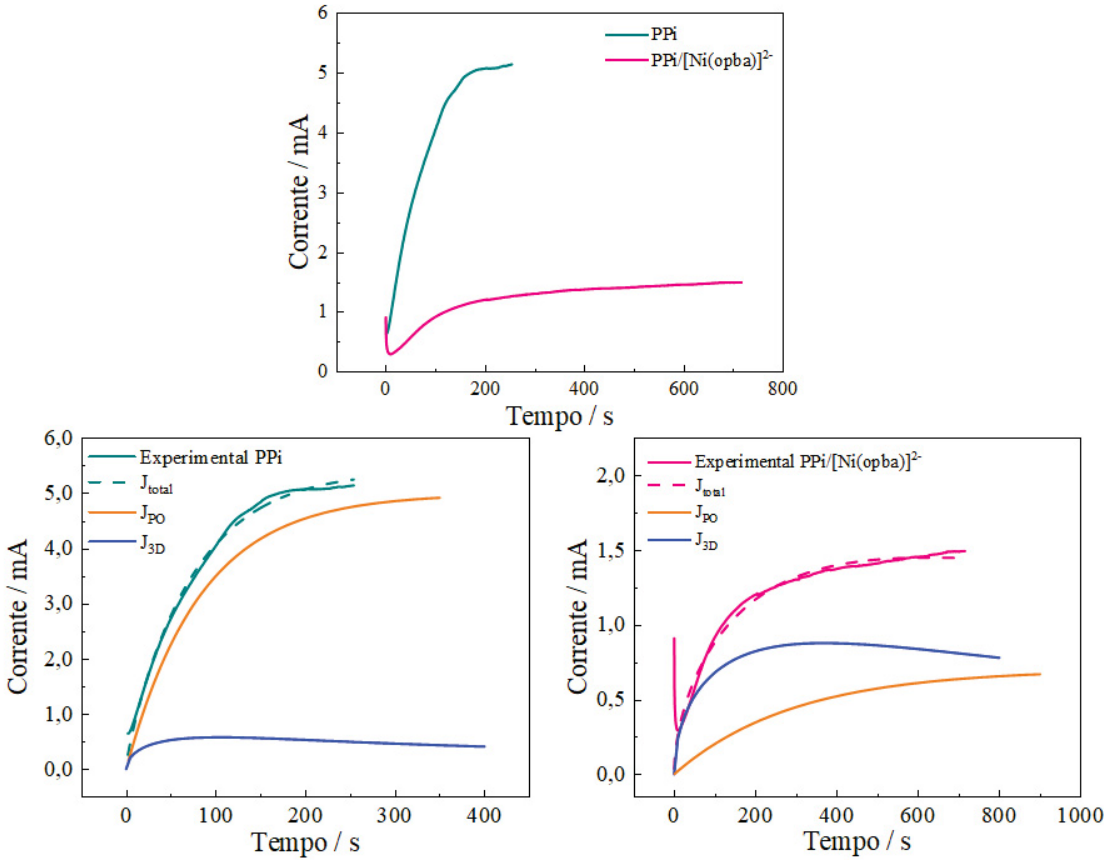
As bandas características do polipirrol podem ser observadas, com pequenos desvios comparados aos valores destacados no item 4.1.2 para PPi e PPi/AuNP em grafite. Resumidamente, a banda em 775 cm^{-1} foi atribuída à deformação C-H fora do plano enquanto a banda em 912 cm^{-1} à deformação no plano da ligação C-H, a banda em 1035 cm^{-1} foi atribuída à deformação C-C fora do plano, enquanto a banda em 1185 cm^{-1}, ao respiro do anel, a banda em 1289 cm^{-1} corresponde ao modo de deformação no plano C-H e C-N, a banda em 1550 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-C no anel e a banda em 1688 cm^{-1} está relacionada à ligação dupla C=N, indicando o estado dopado do polímero.[95–97]

As mesmas bandas foram observadas no espectro do material PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ com o mínimo de deslocamento dos valores, evidenciando que o complexo não é incorporado à matriz polimérica ou é incorporado em pequena quantidade.

4.3.3 Propriedades eletroquímicas de PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$

Os polímeros foram sintetizados pela metodologia potenciostática e os cronoamperogramas obtidos durante a síntese dos materiais (Figura 42a) podem fornecer informações do mecanismo de formação e crescimento do filme. Dessa forma, os dados foram ajustados por meio de um modelo teórico.[122–124]

FIGURA 42 – (A) TRANSIENTES DE CORRENTE *VERSUS* TEMPO PARA A POLIMERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PPi e PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$. DECONVOLUÇÃO DE J_{TOTAL} NAS CONTRIBUIÇÕES DE J_{PO} E J_{3D} PARA A POLIMERIZAÇÃO DE (B) PPi E (C) PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$



FONTE: A autora (2024).

Este modelo considera que a formação potenciostática da nova fase polimérica envolve duas reações eletródicas simultâneas. A primeira está relacionada com a oxidação do pirrol na superfície dos núcleos em crescimento de PPi (J_{PO}), e a outra é limitada pela reação de transferência de massa, ou seja, está relacionada com a nucleação tridimensional e crescimento de PPi (J_{3D}), A corrente total (J_{total}) pode ser descrita pela Equação 6.

$$J_{total} = J_{PO} + J_{3D} \qquad Eq.6$$

A oxidação do pirrol na superfície em crescimento de PPi (J_{PO}) e a nucleação tridimensional limitada pela difusão e o crescimento de PPi podem ser descritas pelas Equações 7 e 8, respectivamente.[122–124]

$$J_{PO}(t) = P1\left(1-\exp\left\{-P2\left[t-\frac{1-\exp(-P3t)}{P3}\right]\right\}\right) \qquad Eq.7$$

$$J_{3D}(t) = P4t^{-1/2}\left(1-\exp\left\{-P2\left[t-\frac{1-\exp(-P3t)}{P3}\right]\right\}\right) \qquad Eq.8$$

Sendo:

$$P1 = \left(\frac{2c_0M}{\pi\rho}\right)^{1/2} zFk_{PO} \qquad Eq.9$$

$$P2 = \left(\frac{8\pi c_o}{\rho}\right)^{1/2} N_0\pi D \qquad Eq.10$$

$$P3 = A \qquad Eq.11$$

$$P4 = zFD^{1/2}c_0\pi^{-\frac{1}{2}} \qquad Eq.12$$

Sendo c_0 é a concentração do monômero pirrol, r é a densidade do depósito, M é a massa molar do depósito, zF é a carga de massa molar transferida durante a oxidação do pirrol, k_{PO} é a constante de velocidade para a reação de oxidação do pirrol na superfície do polipirrol, D é o

coeficiente de difusão do pirrol, N_0 a taxa de nucleação do polipirrol e A é a densidade numérica de sítios ativos para nucleação de polipirrol na superfície do eletrodo. Substituindo as Equações 7 e 8 em 6, tem-se J_{total} que é descrito pela Equação 13.[122–124]

$$J_{total}(t) = (P1+P4t^{-1/2})\left(1-\exp\left\{-P2\left[t-\frac{1-\exp(-P3t)}{P3}\right]\right\}\right) \qquad Eq.13$$

Um ajuste de curva não linear foi usado para obter os valores de P1, P2, P3 e P4 dos cronoamperogramas experimentais. Os valores são mostrados na Tabela 6. Além disso, as porcentagens de J_{3D} and J_{PO} em relação ao J_{total} para os dois materiais sintetizadas também foram calculados e estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 – PARÂMETROS OBTIDOS DO AJUSTE DOS CRONOAMPEROGRAMAS AO MODELO TEÓRICO

Material	J_{3D} (%)	J_{PO} (%)	P1	P2	P3	P4
PPi	14	86	0,0049	0,0121	$8{,}16\times10^{17}$	0,0082
PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$	64	36	0,0007	0,0034	$1{,}03\times10^{25}$	0,0236

FONTE: A autora (2024).

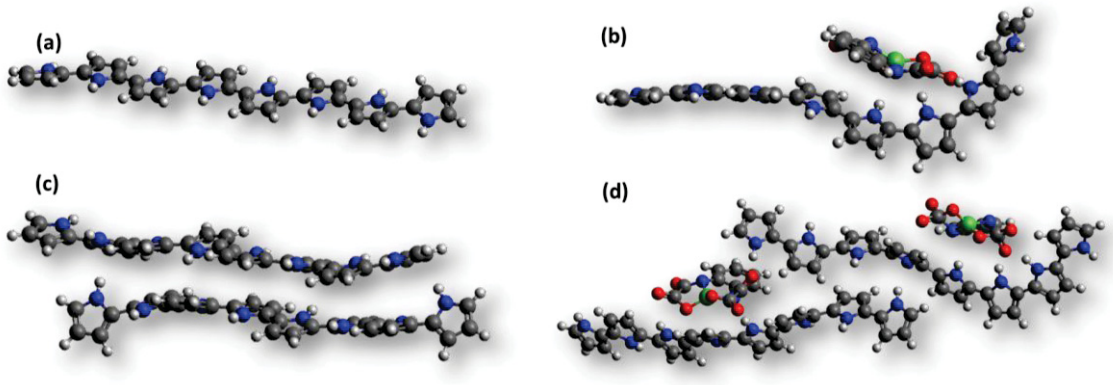
A eletrodeposição do PPi é principalmente dependente da oxidação do pirrol, enquanto na presença de $[Ni(opba)]^{2-}$, uma maior contribuição de J_{3D} é obtida, o que concorda com a proposição de que este complexo está atuando como um suporte para a polimerização do pirrol e a deposição do polímero ocorre sobre a estrutura de agregados do molde por nucleação seguida de crescimento 3D proeminente, de acordo com as imagens de microscopia (Figura 40).

Pode-se notar que a densidade de sítios ativos para a nucleação é maior na presença de $[Ni(opba)]^{2-}$, evidenciado pelo aumento do parâmetro P3, o que pode ser justificado pela presença de estruturas que podem levar a uma nucleação sobre os agregados. Isso somado à diminuição na taxa de oxidação do pirrol leva a um favorecimento do crescimento 3D. Por outro lado, a eletropolimerização do PPi puro depende principalmente da oxidação do monômero e existe uma tendência para a formação de um filme mais compacto.

Foi realizada uma análise computacional do empilhamento do polipirrol na ausência e na presença do ânion do complexo, utilizando cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (*DFT - Density Functional Theory*). Esses estudos foram conduzidos pelo Prof. Igor

A. Pašti e pelo Dr. Saddam Weheabby, como parte da colaboração entre os grupos de pesquisa.[125] Esses cálculos possibilitaram a obtenção de informações detalhadas sobre as interações entre os materiais, contribuindo para a elucidação das alterações no comportamento eletroquímico e na morfologia do material sintetizado na presença do complexo. Os resultados indicam que, na ausência do complexo, a cadeia de PPi apresenta uma conformação quase plana. Quando duas cadeias se associam, a estrutura planar é preservada, resultado da conjugação π alargada, como pode ser observados na Figura 43a,c. No entanto, na presença do ânion do complexo, observa-se que a cadeia de PPi começa a se curvar, o que altera o crescimento do depósito e a morfologia resultante, como indicado nas Figura 43b,d. Essa deformação da cadeia decorre das interações entre o ânion do complexo e o polímero, predominantemente mediadas por ligações de hidrogênio formadas entre o hidrogênio do grupo amino (H–N) do PPi e os átomos de oxigênio da ligação dupla do complexo.[125]

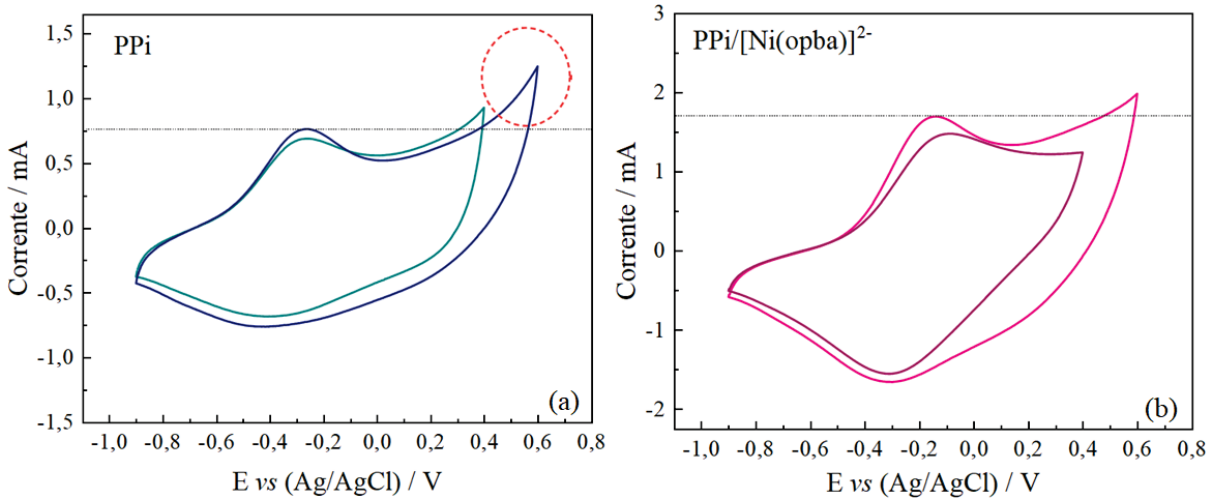
FIGURA 43 – ESTRUTURAS OTIMIZADAS PARA (A) CADEIA PPi, (B) CADEIA PPi EM INTERAÇÃO COM $[Ni(opba)]^{2-}$, (C) DUAS CADEIAS PPi EMPILHADAS ATRAVÉS DE INTERAÇÕES π-π E (D) DUAS CADEIAS PPi EM INTERAÇÃO COM DOIS ÂNIONS $[Ni(opba)]^{2-}$.



FONTE: Pesqueira *et.al.* (2024)[125] com autorização de John Wiley and Sons sob *Creative Commons Attribution 4.0 Unported License*.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por voltametria cíclica em solução de Na_2SO_4 1 mol L^{-1}, sendo na Figura 44a o resultado obtido para o polipirrol e na Figura 44b o polipirrol com o complexo de níquel nas duas janelas de potencial (até 0,4 V e 0,6 V). Os voltamogramas mostram uma forma retangular com picos redox típicos do comportamento pseudocapacitor de polímeros condutores.

FIGURA 44 – VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS POR (A) PPi E (B) PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ EM Na_2SO_4 1 mol L^{-1} E VELOCIDADE DE VARREDURA 0,02 V s^{-1}



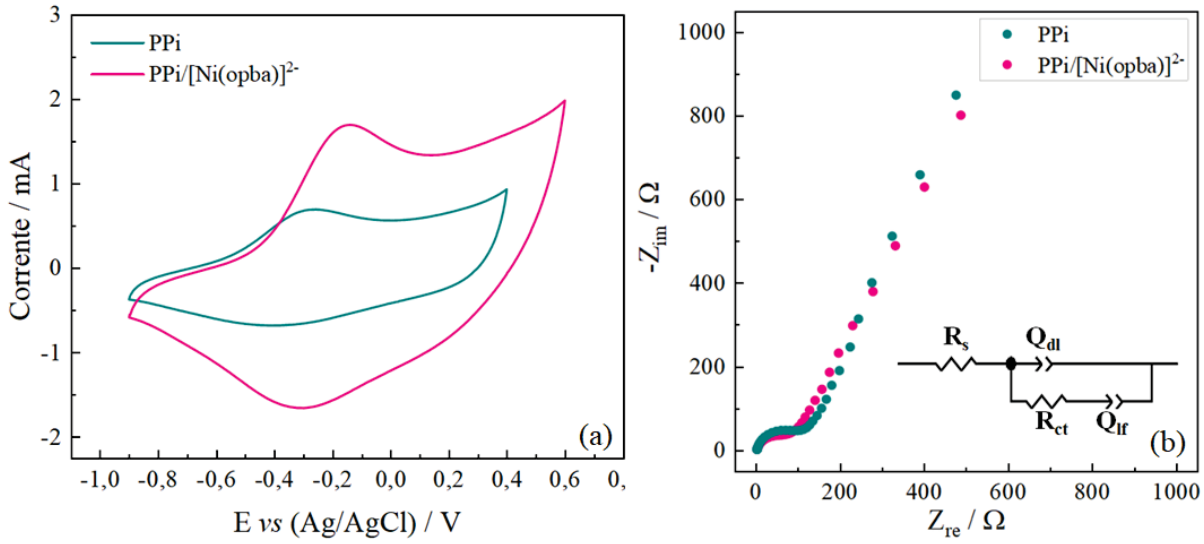
FONTE: A autora (2024).

A reação presente na região anódica de superoxidação do polipirrol e/ou de decomposição do eletrólito destacada pelo círculo vermelho na Figura 44a é mais proeminente a 0,6 V no eletrodo de polipirrol. No entanto, este aumento acentuado do valor da corrente no mesmo valor potencial não é observado para o elétrodo PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ na Figura 44b.

Na Figura 45a é possível observar a maior janela de potencial para o PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ que aumenta a energia armazenada quando usado como eletrodo de supercapacitor. A maior corrente também observada pode indicar uma maior área eletroativa devido à presença de [Ni(opba)]$^{2-}$ que favorece o crescimento 3D do polímero.

Na Figura 45b estão apresentados os gráficos de Nyquist obtidos por EIE com a inserção do circuito equivalente utilizado para ajuste de dados. O circuito é composto pela resistência em série (R_s), por uma resistência de transferência de carga R_{ct}, conectada em paralelo a um elemento de fase constante associado à formação da dupla camada elétrica (Q_{dl}) com um fator de idealidade (n_{dl}) e um segundo elemento de fase constante, relacionado aos processos de intercalação de carga na estrutura polimérica (Q_{lf}) com um fator de idealidade (n_{lf}).

FIGURA 45 – VOLTAMETRIA CÍCLICA COM VELOCIDADE DE VARREDURA 0,02 V s^{-1} E DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA PPi E PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ EM Na_2SO_4 1 mol L^{-1}



FONTE: A autora (2024).

Os parâmetros obtidos através do ajuste de dados resultantes da EIE são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIE PARA PARA PPi E PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ EM Na_2SO_4 1 mol L^{-1}

Eletrodo	R_s / Ω	R_{tc} / Ω	Q_{dl}/mF·s^{n-1}	n_{dl}	Q_{lf} /mF·s^{n-1}	n_{lf}
Polipirrol	3,25	116,7	0,32	0,85	8,09	0,72
PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$	3,00	87,71	0,48	0,81	7,84	0,70

FONTE: A autora (2024).

A resistência de transferência de carga (Rtc) foi menor em 24,8% para o PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$, sugerindo que a presença do complexo facilita o processo de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. De acordo com análise computacional citada anteriormente, o polipirrol e as duas cadeias empilhadas (Figura 43a,c) apresentam um *gap* HOMO-LUMO de 7,1 eV, enquanto o ânion isolado do complexo exibe o maior *gap* SOMO-LUMO, também de 7,1 eV. No entanto, a interação entre o polipirrol e o ânion do complexo reduz o *gap* SOMO-LUMO para 4,1 eV (Figura 43b,d).[125] Essa diminuição se correlaciona com a redução da resistência de transferência de carga. O valor de Qdl, associado à morfologia e à área de interface eletrodo/eletrólito, aumentou em 50% no material híbrido PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$, indicando uma área superficial ampliada que contribui para a maior capacitância observada nos

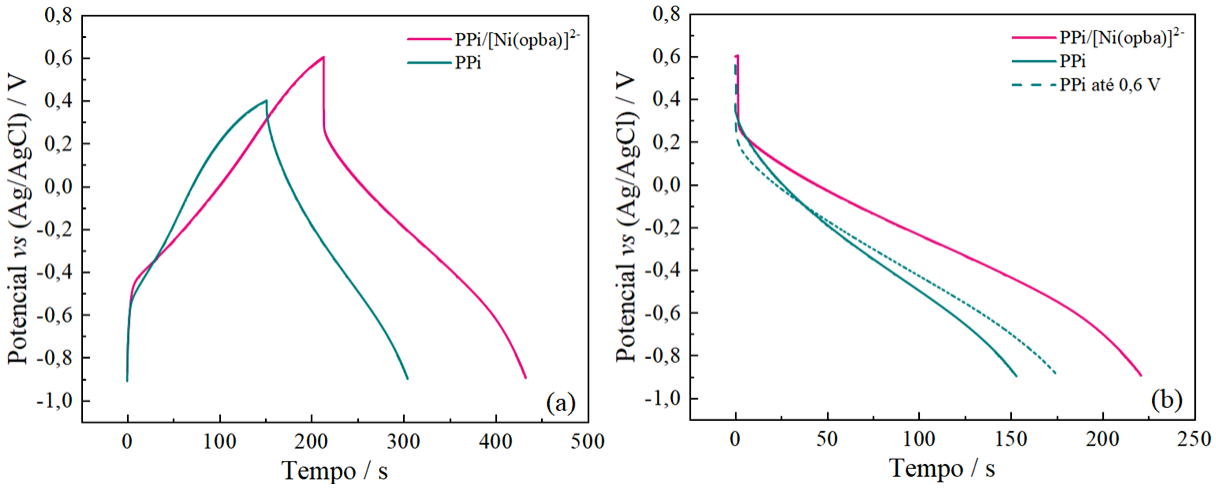
voltamogramas cíclicos. Por fim, a presença do complexo não causou variações significativas (menos de 5%) nos valores de Qlf, ndl e nlf que se mantiveram semelhantes para ambos os eletrodos modificados. Portanto, os processos de intercalação de carga na estrutura polimérica permaneceram inalterados na presença do complexo, reforçando que o polímero não sofreu modificações estruturais, apenas mudanças na morfologia

4.3.3.1 Curvas de carga e descarga galvanostáticas para PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$

Para avaliar o desempenho do PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ no armazenamento de energia para aplicação de eletrodo de supercapacitores, foram realizadas curvas de carga e descarga galvanostáticas inicialmente no sistema de três eletrodos em eletrólito aquoso de Na_2SO_4 1 mol L^{-1}.

Na Figura 46a estão apresentadas as curvas galvanostáticas para a densidade de corrente de 1 A g^{-1} comparando os materiais PPi e PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$, estendendo a janela de potencial para o segundo material. É possível observar um perfil típico de supercapacitores, caracterizado por uma curva quase triangular, indicando comportamento predominantemente capacitivo. Na Figura 46b é possível verificar a alteração do comportamento na curva de descarga para PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ com ampliação da carga armazenada e tempo de descarga.

FIGURA 46 – (A) CURVAS GALAVANOSTÁTICAS DE CARGA E DESCARGA E (B) DETALHE DA DESCARGA PARA PPi E PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ EM Na_2SO_4 1 mol L^{-1}



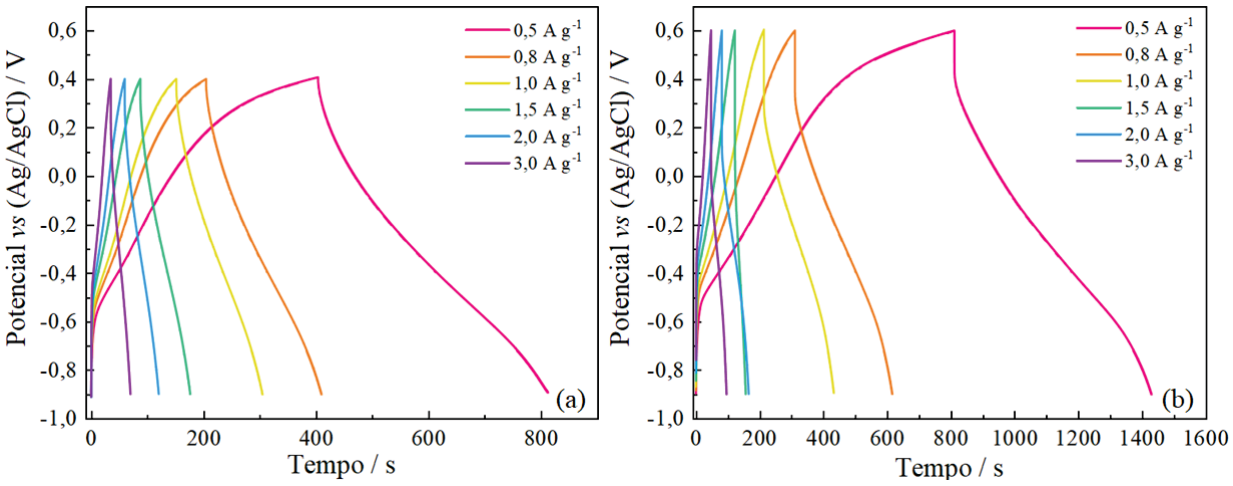
FONTE: A autora (2024).

A Figura 47 apresenta as curvas galvanostáticas para diferentes valores de densidade de corrente para os dois materiais. O perfil das curvas se mantém consistente nos dois materiais,

com maiores tempos de carga e descarga para o PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ considerando a maior carga armazenada somada à maior janela de potencial.

Como já destacado anteriormente, em correntes menores, o tempo para que os processos de intercalação de carga ocorram é maior, resultando em uma carga e descarga mais completa. Em contrapartida, em altas densidades de corrente, o tempo é insuficiente para a intercalação completa, resultando numa menor acumulação de carga e menor tempo de descarga.[116]

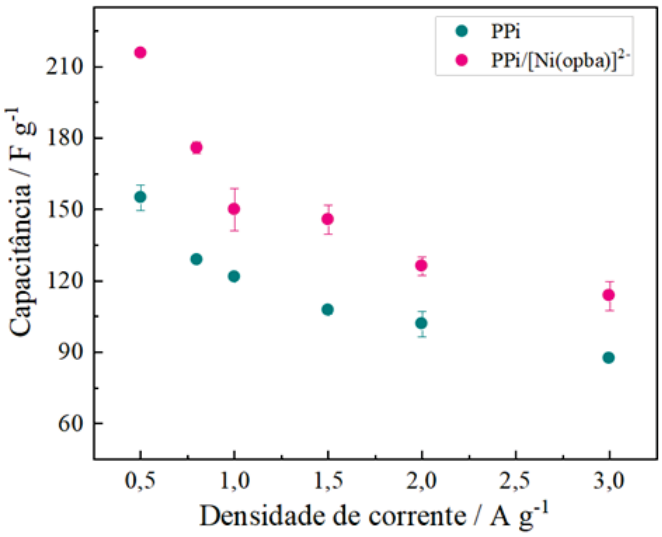
FIGURA 47 – CURVAS GALVANOSTÁTICAS DE CARGA E DESCARGA EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE PARA (A) PPi E (B) PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ EM Na_2SO_4 1 mol L^{-1}



FONTE: A autora (2024).

A partir destes resultados e aplicação da Equação 1 foi possível obter os valores de capacitância para as diferentes densidades de corrente para os dois materiais e os valores estão apresentados na Figura 48.

FIGURA 48 – CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA EM DIFERENTES DENSIDADE DE CORRENTE PARA PPi E PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$



FONTE: A autora (2024).

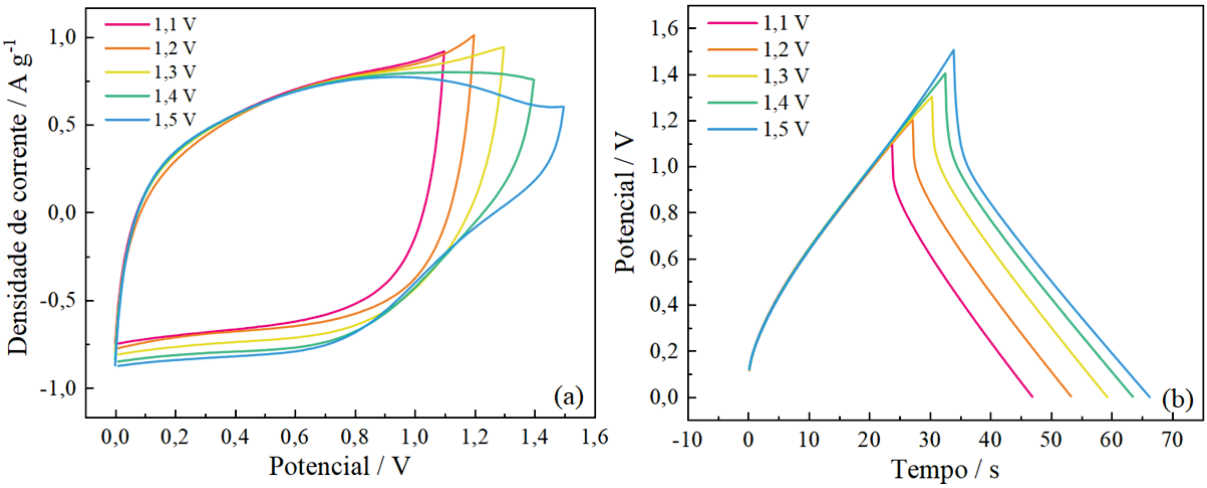
A presença do complexo no polipirrol, apresentou valores superiores de capacitância sendo o maior valor de 215,76 F g^{-1} contra 154,9 F g^{-1} para o PPi na densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}.

4.3.4 Supercapacitor simétrico com PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$

A aplicação prática do material PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ foi avaliada na construção de um supercapacitor simétrico de dois eletrodos, novamente utilizando gel de alginato como eletrólito e separador.

Para avaliar o desempenho do dispositivo quanto à janela de potencial, foram realizadas voltametria cíclica e curvas galvanostáticas de carga e descarga em diferentes janelas de potencial, variando entre 1,1 V e 1,5 V. É possível observar na Figura 49a que com o aumento na janela de potencial, há um aumento na corrente do sistema. Também nas curvas de carga e descarga ocorre um pequeno aumento na capacitância específica caracterizada pelo maior tempo de descarga na Figura 49b. A variação é menor entre 1,4 e 1,5 V.

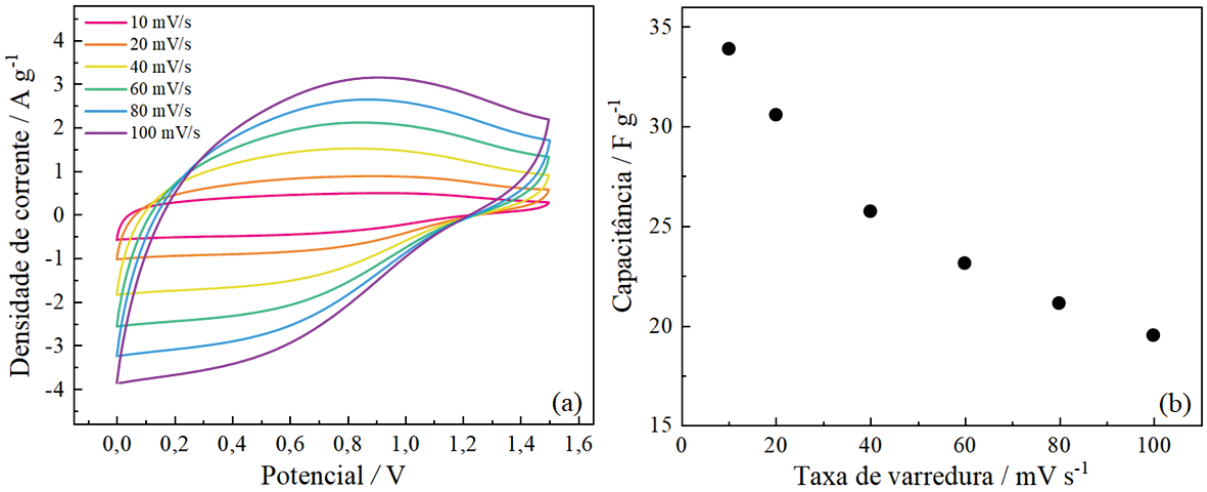
FIGURA 49 – DIFERENTES POTENCIAIS DE CORTE PARA O DISPOSITIVO SIMÉTRICO DE PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$ EM (A) VOLTAMETRIA CÍCLICA COM VELOCIDADE DE VARREDURA 0,02 V s^{-1} E (B) CURVAS GALVANOSTÁTICAS DE CARGA E DESCARGA



FONTE: A autora (2024).

A avaliação na ampla janela de potencial foi realizada para testar o desempenho em condições limite do supercapacitor. O dispositivo projetado foi caracterizado por voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura (Figura 50a). O aumento na taxa de varredura resulta em uma redução correspondente na capacitância específica (Figura 50b), evidenciando o comportamento predominantemente capacitivo do dispositivo.

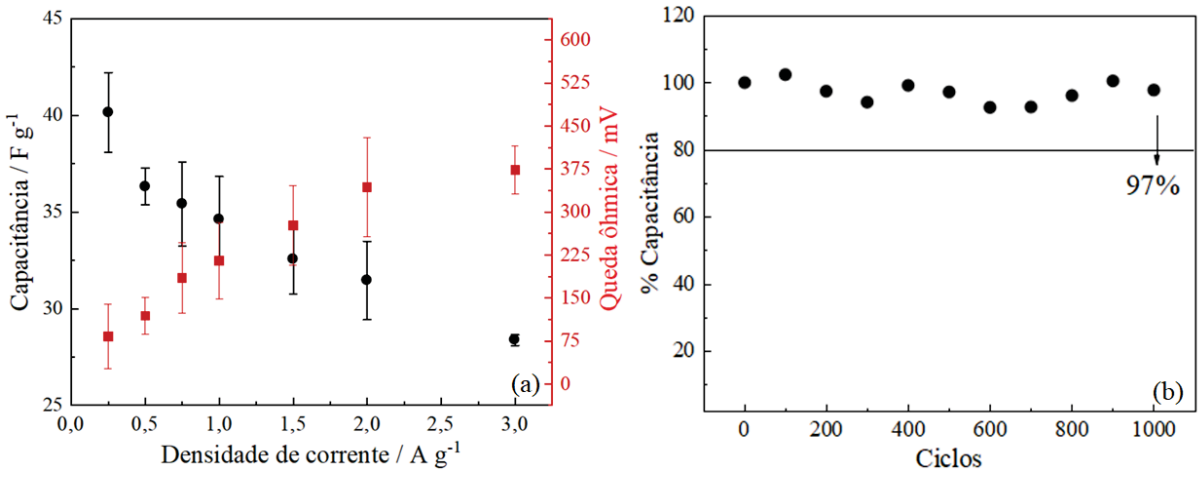
FIGURA 50 – VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA DIFERENTES TAXAS DE VARREDURA PARA O DISPOSITIVO SIMÉTRICO DE PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$



FONTE: A autora (2024).

Os valores de capacitância e queda ôhmica para o dispositivo foram calculados e estão apresentados na Figura 51a. O dispositivo apresentou uma capacitância média máxima de 41,6 F g^{-1} na densidade de corrente de 0,2 A g^{-1}. Para avaliar a estabilidade e o desempenho do dispositivo ao longo do tempo, sua degradação foi avaliada por meio da aplicação de 1000 ciclos de carga e descarga e o resultado está apresentado na Figura 51b. O dispositivo mesmo sendo testado em condições limite de potencial, apresentou excelente retenção da capacitância inicial. Xie também observou o aumento da retenção da capacitância em materiais de polipirrol com metais de transição. O autor sugeriu que a interação com o metal de transição pode reforçar a resistência da cadeia polimérica funcionando como um amortecedor, reduzindo os danos causados pela expansão e contração volumétrica durante os ciclos de carga e descarga, o que melhora a estabilidade eletroquímica do material.[126]

FIGURA 51 – (A) CAPACITÂNCIA E RESISTÊNCIA ÔHMICA PARA DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE E (B) RETENÇÃO DA CAPACITÂNCIA INICIAL PARA O DISPOSITIVO SIMÉTRICO DE PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$



FONTE: A autora (2024).

A comparação com trabalhos da literatura é apresentada na Tabela 8. Para o polipirrol puro, a janela de potencial é mais restrita, alcançando até 0,8 V, e tanto a capacitância quanto a durabilidade são inferiores aos materiais compósitos apresentados neste estudo.[127] Materiais com janelas de potencial inferiores a 1,0 V podem apresentar valores de capacitância mais elevados, porém isso ocorre devido à incorporação de materiais carbonáceos ou óxidos metálicos, que aumentam a área superficial do eletrodo. [128,129]

Por outro lado, materiais com janelas de potencial superiores a 1,0 V geralmente também apresentam materiais carbonáceos ou utilizam configurações assimétricas. Nessas configurações, são empregados dois eletrodos distintos, que operam de forma reversível em

diferentes faixas de potencial estáveis, combinando múltiplos mecanismos de armazenamento de carga, como EDLC, pseudocapacitância e reações faradaicas do tipo bateria.[130–133] Essa abordagem permite ampliar a janela de potencial e a capacitância, resultando em melhorias significativas na densidade de energia e densidade de potência. No entanto para o PPi/AuNP e PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$, o polipirrol é o material ativo do eletrodo.

TABELA 8 – COMPARAÇÃO ENTRE SUPERCAPACITORES USANDO MATERIAIS HÍBRIDOS COM PPi E DISPOSITIVOS DESENVOLVIDOS NESTE ESTUDO (PPi/AuNP E PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$

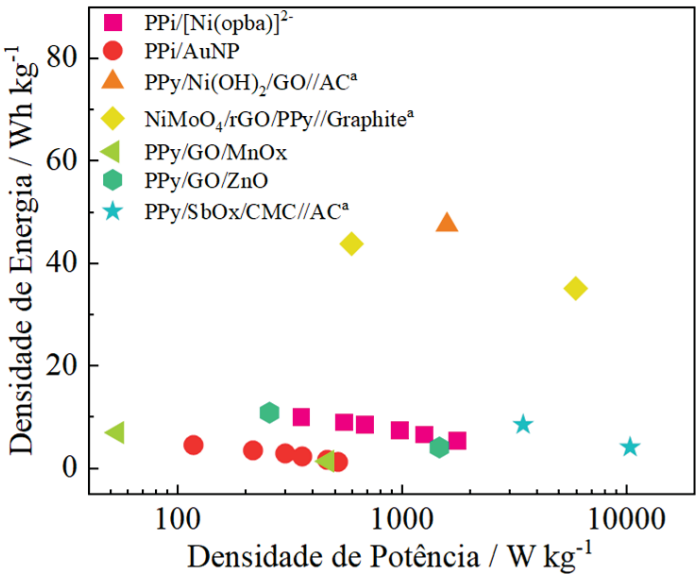
Eletrodo	Eletrólito	Capacitância	Janela de Potencial	Durabilidade	Ref.
PPy	PVA/H_3PO_4	20,0 F g^{-1} em 2.0 A g^{-1}	0 - 0,8 V	71% após 2000 ciclos	[127]
PPy/GO/MnOx	Na_2SO_4	~66 F g^{-1} em 1 A g^{-1}	0 - 0,9 V	96% após 1000 ciclos	[128]
PPy/GO/ZnO	Na_2SO_4	94,6 F g^{-1} em 1.0 A g^{-1}	0 - 0,8 V	74% após 1000 ciclos	[129]
$NiMoO_4$/rGO/PPy//Graphite[a]	PVA/KOH	218,3 F g^{-1} em 1 A g^{-1}	0 - 1,2 V	-	[130]
PPy/SbOx/CMC// AC[a]	PVA/H_2SO_4	389,5 F g^{-1} em 5.0 A g^{-1}	0 - 1,4 V	65% após 1000 ciclos	[131]
PPy@CoCH/CC	PVA/KOH	37 F g^{-1} em 1.0 A g^{-1}	0 - 1,5 V	88% após 5000 ciclos	[132]
PPy/$Ni(OH)_2$/SGO//AC[a]	PVA/KOH	224 F g^{-1} em 1 A g^{-1}	0 - 1,6 V	86% após 1000 ciclos	[133]
PPi/AuNP	**ALG-Ca^{2+}**	**29,0 F g^{-1} em 1 A g^{-1}**	**0 - 1,0 V**	**80,4% após 1000 ciclos**	
PPi/[Ni(opba)]$^{2-}$	**ALG-Ca^{2+}**	**34,6 F g^{-1} em 1 A g^{-1}**	**0 - 1,5 V**	**97% após 1000 ciclos**	

[a]: dispositivo assimétrico

FONTE: A autora (2024).

Com base nos resultados obtidos e na aplicação das Equações 3 e 4, foram determinados os valores de densidade de energia e densidade de potência para o dispositivo de PPi/Ni[opba]^2. A partir desses dados, foi elaborado o Gráfico de Ragone, comparando-os com resultados de estudos da literatura e com os resultados para PPi/AuNP, conforme apresentado na Figura 52.

FIGURA 52 – GRÁFICO DE RAGONE PARA PPi/Ni[opba]$^{2-}$; PPi/AuNP E PARA TRABALHOS DA LITERATURA



FONTE: A autora (2024).

A análise do gráfico mostra que a densidade de energia do dispositivo diminui conforme a densidade de potência aumenta. A densidade de energia máxima alcançada foi de 9,94 Wh kg^{-1} em uma densidade de potência de 354,3 W kg^{-1} para a amostra PPi/Ni[opba]$^{2-}$. Esses resultados indicam que o dispositivo possui potencial competitivo em comparação com outros dispositivos de materiais híbridos à base de polipirrol. Destaca-se que ele apresenta um design simétrico com dois eletrodos de PPi/Ni[opba]$^{2-}$, sem incluir materiais com comportamento faradaico utilizado em sistemas híbridos ou em baterias.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dois compósitos a base de polipirrol foram sintetizados com sucesso, a partir de metodologias simples e utilizados como eletrodos de supercapacitores.

O material PPi/AuNP foi sintetizado a partir de uma reação rápida diretamente na superfície do polímero condutor. Como resultado, observou-se uma relação entre o tempo de exposição à redução dos íons do ouro e a melhora das propriedades eletrocatalíticas. A exposição do PPi à solução de íons de ouro durante apenas 15s produz nanopartículas sem promover a superoxidação do polímero aumentando, portanto, as propriedades eletrocatalíticas do material. Os resultados de eletrocatálise indicam ainda que o material híbrido de PPi/AuNP tem potencial para ser utilizado em outras aplicações como por exemplo em sensores baseados em reações eletrocatalíticas. Quanto à aplicação em supercapacitor a incorporação das nanopartículas de ouro teve pouco impacto para o aperfeiçoamento do material quando comparado ao eletrodo de polipirrol puro, a principal contribuição foi para a melhora na durabilidade do eletrodo, ou seja, a presença das nanopartículas de ouro contribuiu para uma maior durabilidade do dispositivo supercapacitor. Além disso, foi confirmada a aplicabilidade do material em supercapacitores flexíveis utilizando eletrólito em gel, a partir do desenvolvimento do *case* em filamento flexível a base de TPU.

O material com base em polipirrol e o sal de complexo $[Bu_4N]_2[Ni(opba)]$ foi sintetizado por eletropolimerização em única etapa. A presença do complexo de níquel alterou a morfologia resultando em um aumento na área superficial e o material resultante apresentou uma janela de potencial de eletrodo superior. Como resultado, houve um aumento na capacitância específica do eletrodo de 154,9 F g^{-1} no PPi puro para o valor de 215,76 F g^{-1} para o PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ na densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}. O aumento na janela de potencial permitiu um aumento da densidade de energia do dispositivo, o que é desejável para supercapacitores. A análise espectroscopia de impedância eletroquímica confirmou o aumento da capacitância e melhoria do processo de transferência de carga. Os resultados indicam que o material híbrido PPi/$[Ni(opba)]^{2-}$ tem potencial para ser usado como eletrodo de supercapacitor flexível.

A exploração do polipirrol em duas sínteses distintas demonstra a versatilidade deste material, apontando para avanços futuros no armazenamento de energia.

REFERÊNCIAS

1 ADVANCED MATERIALS 2030 INITIATIVE. **Materials 2030 Roadmap**. Disponível em: <https://www.ami2030.eu/roadmap/>. Acesso em: 14 jun. 2023.

2 KHORATE, A.; KADAM, A. V. An overview of patents and recent development in flexible supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 52, p. 104887, 1 ago. 2022.

3 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, 30 jan. 2024.

4 XU, Z. et al. Investigation on the role of different conductive polymers in supercapacitors based on a zinc sulfide/reduced graphene oxide/conductive polymer ternary composite electrode. **RSC Advances**, v. 10, n. 6, p. 3122–3129, 2020.

5 NOBELPRIZE.ORG. **Press release - The Nobel Prize in Chemistry 2000**. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/press-release/>. Acesso em: 10 ago. 2023.

6 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, 3 fev. 2021.

7 BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1 out. 1985.

8 WELLER, M. et al. Inorganic Chemistry. Em: **Inorganic Chemistry**. s.l: s.n.. p. 1–912.

9 MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores . **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.

10 LE, T.-H.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. **Polymers**, v. 9, n. 4, p. 150, 23 abr. 2017.

11 HEINZE, J.; FRONTANA-URIBE, B. A.; LUDWIGS, S. Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 8, p. 4724–4771, 11 ago. 2010.

12 ALMEIDA, L. C. P. A. **Conducting Polymers: Synthesis, Properties and Applications**. s.l. Nova Science Publishers, 2013.

13 PLIETH, W. Intrinsically Conducting Polymers. **Electrochemistry for Materials Science**, p. 323–363, 2008.

14 ATEH, D. D.; NAVSARIA, H. A.; VADGAMA, P. Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 3, n. 11, p. 741–752, 2006.

15 INZELT, G. **Conducting Polymers**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.

16 SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578, 1977.

17 ALI, M. A. et al. Effects of the FeCl3 concentration on the polymerization of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films on (3-aminopropyl) trimethoxysilane monolayer-coated SiO2 surfaces. **Metals and Materials International**, v. 15, n. 6, p. 977–981, 26 dez. 2009.

18 YOSHIKAWA, T. et al. New Preparation Method for Highly Electrically Conductive Poly(pyrrole) Composite Film. **Polymer Journal**, v. 22, n. I, p. 1–6, 1990.

19 GECKELER, K. E.; NISHIDE, HIROYUKI. **Electropolymerization**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

20 ISTAKOVA, O. I. et al. Electrochemical synthesis of polypyrrole in powder form. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 1, p. 251–258, 19 jan. 2019.

21 SADKI, S. et al. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. **Chemical Society Reviews**, v. 29, n. 5, p. 283–293, 2000.

22 GENIES, E. M.; BIDAN, G.; DIAZ, A. F. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 149, n. 1–2, p. 101–113, jul. 1983.

23 DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 14, p. 635–636, 1979.

24 LACROIX, J. C. et al. Modeling the growth and molecular structure of electrically conducting polymers: Application to polypyrrole. **Chemistry - A European Journal**, v. 4, n. 9, p. 1667–1677, set. 1998.

25 HEINZE, J.; TSCHUNCKY, P.; SMIE, A. The oligomeric approach - the electrochemistry of conducting polymers in the light of recent research. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 2, n. 2, p. 102–109, 11 mar. 1998.

26 ZHOU, Q.; SHI, G. Conducting Polymer-Based Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 9, p. 2868–2876, 9 mar. 2016.

27 MALINAUSKAS, A. Electrocatalysis at conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 107, n. 2, p. 75–83, nov. 1999.

28 GRUBB, W. T. Catalysis, Electrocatalysis, and Hydrocarbon Fuel Cells. **Nature**, v. 198, n. 4883, p. 883–884, jun. 1963.

29 APPEL, A. M.; HELM, M. L. Determining the overpotential for a molecular electrocatalyst. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 2, p. 630–633, 7 fev. 2014.

30 SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. Recent Advances in Theoretical Aspects of Electrocatalysis. Em: s.l: s.n.. p. 25–88.

31 LAVACCHI, A.; MILLER, H.; VIZZA, F. **Nanotechnology in Electrocatalysis for Energy**. New York, NY: Springer New York, 2013. v. 170

32 BOCKRIS, J. O.; KHAN, S. U. M. **Surface Electrochemistry**. 1st. ed. Boston, MA: Springer US, 1993.

33 OOKA, H.; HUANG, J.; EXNER, K. S. The Sabatier Principle in Electrocatalysis: Basics, Limitations, and Extensions. **Frontiers in Energy Research**, v. 9, 4 maio 2021.

34 MENZEL, N. et al. Electrocatalysis Using Porous Nanostructured Materials. **ChemPhysChem**, v. 13, n. 6, p. 1385–1394, 23 abr. 2012.

35 TAJIK, S. et al. Recent developments in conducting polymers: applications for electrochemistry. **RSC Advances**, v. 10, n. 62, p. 37834–37856, 13 out. 2020.

36 V, D.; K, S.; CHAKRA CH, S. Impact of synthetic strategies for the preparation of polymers and metal-polymer hybrid composites in electrocatalysis applications. **Synthetic Metals**, v. 282, 1 dez. 2021.

37 WEI, T. et al. Simultaneous electrochemical determination of nitrophenol isomers with the polyfurfural film modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 743, p. 105–111, 2015.

38 YAO, C. et al. Sensitive simultaneous determination of nitrophenol isomers at poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film modified graphite electrode. **Electrochimica Acta**, v. 156, p. 163–170, 20 fev. 2015.

39 MU, S. Poly(aniline-co-diphenylamine and 5-aminosalicylic acid) used for the electrocatalytic reduction and determination of m-nitrophenol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 743, p. 31–37, 15 abr. 2015.

40 HARISH, S. et al. Synthesis of conducting polymer supported Pd nanoparticles in aqueous medium and catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction. **Catalysis Letters**, v. 128, n. 1–2, p. 197–202, mar. 2009.

41 KUMAR, S. S. et al. Stabilized gold nanoparticles by reduction using 3,4-ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate in aqueous solutions: Nanocomposite formation, stability, and application in catalysis. **Langmuir**, v. 23, n. 6, p. 3401–3408, 13 mar. 2007.

42 PUANGJAN, A. et al. Electrochemical sensor based on PANI/MnO2-Sb2O3 nanocomposite for selective simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and acetylsalicylic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 782, p. 192–201, 1 dez. 2016.

43 VASANTHA, V. S.; CHEN, S. M. Electrocatalysis and simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid using poly(3,4-ethylenedioxy)thiophene film modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 592, n. 1, p. 77–87, 1 jul. 2006.

44 CHIU, J. Y. et al. Glucose sensing electrodes based on a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Prussian blue bilayer and multi-walled carbon nanotubes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 7, p. 2015–2020, 15 mar. 2009.

45 O'CONNELL, P. J. et al. Development of an amperometric l-ascorbic acid (Vitamin C) sensor based on electropolymerised aniline for pharmaceutical and food analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 431, n. 2, p. 239–247, mar. 2001.

46 OSIAL, M. et al. Hybrid polyindole-gold nanobrush for electrochemical oxidation of ascorbic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 877, 15 nov. 2020.

47 AMBROSI, A. et al. The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 609, n. 1, p. 37–43, 18 fev. 2008.

48 LIN, W. et al. Hemin-intercalated layer-by-layer electropolymerized co-deposition of bisphenol A on carbon nanotubes for dual electrocatalysis towards ascorbate oxidation and oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 340, 20 abr. 2020.

49 KUMAR, S. A.; CHEN, S. M. Electrocatalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide at poly(p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrodes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 278, n. 1–2, p. 244–250, 14 dez. 2007.

50 ZHANG, G.; YANG, F. Electrocatalytic reduction of dioxygen at glassy carbon electrodes modified with polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film in various pH solutions. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 24, p. 6595–6603, 1 ago. 2007.

51 CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications**. 1st. ed. New York: Kluuwer Academic / Plenum Publishers, 1999.

52 KLOBUKOSKI, V. et al. Device configuration—asymmetric versus hybrid supercapacitors. Em: **Supercapacitors**. s.l. Elsevier, 2024. p. 331–351.

53 ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors performance evaluation. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 6, p. 1–19, 2015.

54 SCHÜTTER, C.; POHLMANN, S.; BALDUCCI, A. Industrial Requirements of Materials for Electrical Double Layer Capacitors: Impact on Current and Future Applications. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 25, 27 jul. 2019.

55 LU, J. et al. A review of advanced electrolytes for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 103, p. 114338, 10 dez. 2024.

56 ZHAO, Z. et al. High elongation, low hysteresis, fatigue resistant gel electrolyte for supercapacitor and strain sensor. **Journal of Power Sources**, v. 622, 1 dez. 2024.

57 WANYAN, H. et al. Flexible high electrochemical active hydrogel for wearable sensors and supercapacitor electrolytes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 277, 1 out. 2024.

58 KLOBUKOSKI, V.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; VIDOTTI, M. Characterization of alginate hydrogel electrolytes for use in symmetric supercapacitor based on polypyrrole-modified electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 465, 10 out. 2023.

59 HU, C. et al. **Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications**. **International Journal of Biological Macromolecules**Elsevier B.V., , 30 abr. 2021.

60 LEE, J. et al. High Performance Hybrid Energy Storage with Potassium Ferricyanide Redox Electrolyte. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 36, p. 23676–23687, 14 set. 2016.

61 MA, G. et al. High performance solid-state supercapacitor with PVA-KOH-K 3Fe(CN)6 gel polymer as electrolyte and separator. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 281–287, 15 jun. 2014.

62 PATIL, T. M. et al. Enhanced electrochemical performance of CuCo2O4 nanowire arrays based solid-state symmetric supercapacitor by K3Fe(CN)6 redox additive electrolyte. **Journal of Energy Storage**, v. 63, 1 jul. 2023.

63 LAKSHMI, K. C. S.; VEDHANARAYANAN, B. High-Performance Supercapacitors: A Comprehensive Review on Paradigm Shift of Conventional Energy Storage Devices. **Batteries**, v. 9, n. 4, p. 202, 29 mar. 2023.

64 MAHALA, S.; KHOSRAVINIA, K.; KIANI, A. Unwanted degradation in pseudocapacitors: Challenges and opportunities. **Journal of Energy Storage**, v. 67, p. 107558, 1 set. 2023.

65 JIANG, Y.; LIU, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. **Energy and Environmental Materials**, v. 2, n. 1, p. 30–37, 2019.

66 SHOWN, I. et al. Conducting polymer-based flexible supercapacitor. **Energy Science & Engineering**, v. 3, n. 1, p. 2–26, 19 jan. 2015.

67 MENG, Q. et al. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. **Nano Energy**, v. 36, p. 268–285, 1 jun. 2017.

68 HRYNIEWICZ, B. M.; VIDOTTI, M. PEDOT Nanotubes Electrochemically Synthesized on Flexible Substrates: Enhancement of Supercapacitive and Electrocatalytic Properties. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 8, p. 3913–3924, 24 ago. 2018.

69 LI, J. et al. Electrochemical Behavior of Nanoporous Gold/Polypyrrole Supercapacitor under Deformation. **Nanomaterials**, v. 12, n. 13, 1 jul. 2022.

70 HRYNIEWICZ, B. M.; C. GIL, I.; VIDOTTI, M. Enhancement of polypyrrole nanotubes stability by gold nanoparticles for the construction of flexible solid-state supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 911, 15 abr. 2022.

71 HUANG, Y. et al. Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor. **Nano Energy**, v. 22, p. 422–438, 1 abr. 2016.

72 IURCHENKOVA, A. A.; KALLIO, T.; FEDOROVSKAYA, E. O. Relationships between polypyrrole synthesis conditions, its morphology and electronic structure with supercapacitor properties measured in electrolytes with different ions and pH values. **Electrochimica Acta**, v. 391, 20 set. 2021.

73 ZHANG, M. et al. Polypyrrole film based flexible supercapacitor: mechanistic insight into influence of acid dopants on electrochemical performance. **Electrochimica Acta**, v. 357, 10 out. 2020.

74 WANG, D. et al. Insights on the capacitance degradation of polypyrrole nanowires during prolonged cycling. **Polymer Degradation and Stability**, v. 202, 1 ago. 2022.

75 BRYAN, A. M. et al. Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 17, p. 5989–5998, 13 set. 2016.

76 NAJIB, S.; ERDEM, E. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 8, p. 2817–2827, 2019.

77 PARAYANGATTIL JYOTHIBASU, J.; CHEN, M.-Z.; LEE, R.-H. Polypyrrole/Carbon Nanotube Freestanding Electrode with Excellent Electrochemical Properties for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors. **ACS Omega**, v. 5, n. 12, p. 6441–6451, 31 mar. 2020.

78 YAO, J. et al. Hierarchical core-sheath polypyrrole@carbon nanotube/bacterial cellulose macrofibers with high electrochemical performance for all-solid-state supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 1578–1588, set. 2018.

79 ZHANG, J. et al. Decoration of nickel hydroxide nanoparticles onto polypyrrole nanotubes with enhanced electrochemical performance for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 721, p. 731–740, out. 2017.

80 YUKSEL, R.; ALPUGAN, E.; UNALAN, H. E. Coaxial silver nanowire/polypyrrole nanocomposite supercapacitors. **Organic Electronics**, v. 52, p. 272–280, jan. 2018.

81 HAN, H.; LEE, J. S.; CHO, S. Comparative Studies on Two-Electrode Symmetric Supercapacitors Based on Polypyrrole:Poly(4-styrenesulfonate) with Different Molecular Weights of Poly(4-styrenesulfonate). **Polymers**, v. 11, n. 2, p. 232, 1 fev. 2019.

82 KESKINEN, J. et al. Asymmetric and symmetric supercapacitors based on polypyrrole and activated carbon electrodes. **Synthetic Metals**, v. 203, p. 192–199, maio 2015.

83 SAHOO, S. et al. Electrochemical characterization of in situ polypyrrole coated graphene nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 15–16, p. 1713–1719, ago. 2011.

84 YAZAR, S.; ATUN, G. Electrochemical synthesis of tunable polypyrrole-based composites on carbon fabric for wide potential window aqueous supercapacitor. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 10, p. 14408–14423, 27 ago. 2022.

85 WOLFART, F. et al. Direct electrodeposition of imidazole modified poly(pyrrole) copolymers: synthesis, characterization and supercapacitive properties. **Electrochimica Acta**, v. 243, p. 260–269, 20 jul. 2017.

86 PARNELL, C. M. et al. Simultaneous Electrochemical Deposition of Cobalt Complex and Poly(pyrrole) Thin Films for Supercapacitor Electrodes. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 1 dez. 2019.

87 DERONZIER, A.; MOUTET, J.-C. Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 147, p. 339–371, jan. 1996.

88 ZHOU, Q. et al. Template-synthesized cobalt porphyrin/polypyrrole nanocomposite and its electrocatalysis for oxygen reduction in neutral medium. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 30, p. 11216–11222, 2 ago. 2007.

89 VARELA, H.; BRUNO, R. L.; TORRESI, R. M. Ionic transport in conducting polymers/nickel tetrasulfonated phthalocyanine modified electrodes. **Polymer**, v. 44, n. 18, p. 5369–5379, 7 ago. 2003.

90 TERCERO, J. et al. New oxamidato-bridged CuII-NiII complexes: Supramolecular structures with thiocyanate ligands and hydrogen bonds. Magnetostructural studies: DFT calculations. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 25, p. 6780–6789, 16 dez. 2002.

91 WEHEABBY, S. et al. Electrochemical studies of the MI/II and MII/III (M = Ni, Cu) couples in mono- to tetranuclear complexes with oxamato/oxamidato ligands. **Electrochimica Acta**, v. 318, p. 181–193, 20 set. 2019.

92 GHANBARI, K.; HAJIAN, A. Electrochemical characterization of Au/ZnO/PPy/RGO nanocomposite and its application for simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine, and uric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, n. April, p. 466–479, 2017.

93 VIDOTTI, M. et al. Reduction of interference signal of ascorbate and urate in poly(pyrrole)-based ammonia sensors in aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22–23, p. 3665–3670, 15 set. 2004.

94 DING, J. et al. Fabrication of polypyrrole nanoplates decorated with silver and gold nanoparticles for sensor applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 85, p. 69745–69752, 10 ago. 2015.

95 MARUTHAMUTHU, S. et al. Conductivity and dielectric analysis of Nanocolloidal polypyrrole particles functionalized with Higher weight percentage of poly(styrene sulfonate) using the dispersion polymerization method. **Journal of Polymer Engineering**, v. 37, n. 5, p. 481–492, 1 jun. 2017.

96 SELVARAJ, M. et al. Synthesis and characterization of polypyrrole composites for corrosion protection of steel. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 3, p. 1524–1537, 5 maio 2010.

97 CHOUGULE, M. A. et al. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. **Soft Nanoscience Letters**, v. 01, n. 01, p. 6–10, 2011.

98 LI, Y.; QIAN, R. Electrochemical overoxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 11, p. 1727–1731, fev. 2000.

99 XU, J. et al. Decorating polypyrrole nanotubes with au nanoparticles by an in situ reduction process. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 11, p. 936–940, 2 jun. 2009.

100 CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A. In situ spectroscopic investigations of the growth, electrochemical cycling and overoxidation of polypyrrole in aqueous solution. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 8, p. 1263–1286, jan. 1991.

101 JOHN, A. et al. Electrochemical sensors using conducting polymer/noble metal nanoparticle nanocomposites for the detection of various analytes: a review. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 1–31, mar. 2021.

102 SIH, B. C.; WOLF, M. O. Metal nanoparticle - Conjugated polymer nanocomposites. **Chemical Communications**, n. 27, p. 3375–3384, 21 jul. 2005.

103 PHONG, N. H. et al. Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, paracetamol, and caffeine using electrochemically reduced graphene-Oxide-Modified electrode. **Journal of Nanomaterials**, v. 2018, 2018.

104 MAOUCHE, N.; NESSARK, B.; BAKAS, I. Platinum electrode modified with polyterthiophene doped with metallic nanoparticles, as sensitive sensor for the electroanalysis of ascorbic acid (AA). **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2556–2562, 2019.

105 DEMIRKAN, B. et al. Palladium supported on polypyrrole/reduced graphene oxide nanoparticles for simultaneous biosensing application of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2020.

106 ÖZCAN, L.; ŞAHIN, M.; ŞAHIN, Y. Electrochemical preparation of a molecularly imprinted polypyrrole-modified pencil graphite electrode for determination of ascorbic acid. **Sensors**, v. 8, n. 9, p. 5792–5805, 2008.

107 MALINAUSKAS, A. et al. Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: A review. **Talanta**, v. 64, n. 1, p. 121–129, 2004.

108 MADRAKIAN, T.; HAGHSHENAS, E.; AFKHAMI, A. Simultaneous determination of tyrosine, acetaminophen and ascorbic acid using gold nanoparticles/multiwalled carbon nanotube/glassy carbon electrode by differential pulse voltammetric method. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 193, p. 451–460, 2014.

109 GARCÍA-HERNÁNDEZ, C. et al. Electrochemical behavior of polypyrrol/AuNP composites deposited by different electrochemical methods: Sensing properties towards catechol. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 2052–2061, 2015.

110 KANNAN, A.; RADHAKRISHNAN, S. Fabrication of an electrochemical sensor based on gold nanoparticles functionalized polypyrrole nanotubes for the highly sensitive detection of L-dopa. **Materials Today Communications**, v. 25, 1 dez. 2020.

111 BISQUERT, J. et al. Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 1, n. 9, p. 429–435, set. 1999.

112 DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions-IV. **Electrochimica Acta**, v. 9, n. 9, p. 1231–1245, 1964.

113 SOARES, A. L. et al. Adsorption of catechol onto PEDOT films doped with gold nanoparticles: Electrochemical and spectroscopic studies. **Electrochimica Acta**, v. 322, 1 nov. 2019.

114 DODEVSKA, T.; HADZHIEV, D.; SHTEREV, I. A Review on Electrochemical Microsensors for Ascorbic Acid Detection: Clinical, Pharmaceutical, and Food Safety Applications. **Micromachines**, v. 14, n. 1, p. 41, 24 dez. 2022.

115 FORNARO, A.; COICHEV, N. Ácido L-ascórbico: reações de complexação e de óxido-redução com alguns íons metálicos de transição. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 642–650, out. 1998.

116 DUPONT, M. F.; DONNE, S. W. Charge storage mechanisms in electrochemical capacitors: Effects of electrode properties on performance. **Journal of Power Sources**, v. 326, p. 613–623, 15 set. 2016.

117 ARENA, A. et al. Polypyrrole Solid-State Supercapacitors Drawn on Paper. **Nanomaterials**, v. 13, n. 23, 1 dez. 2023.

118 SOARES, A. L. et al. Electrodes Based on PEDOT Nanotubes Decorated with Gold Nanoparticles for Biosensing and Energy Storage. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 9, p. 9945–9956, 24 set. 2021.

119 HRYNIEWICZ, B. M. et al. Influence of the pH on the electrochemical synthesis of polypyrrole nanotubes and the supercapacitive performance evaluation. **Electrochimica Acta**, v. 293, p. 447–457, 10 jan. 2019.

120 PESQUEIRA, C. et al. Interfacial Characterization of Polypyrrole/AuNP Composites towards Electrocatalysis of Ascorbic Acid Oxidation. **Molecules**, v. 27, n. 18, p. 5776, 7 set. 2022.

121 LEI, W. et al. One-step triple-phase interfacial synthesis of polyaniline-coated polypyrrole composite and its application as electrode materials for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 266, p. 347–352, 15 nov. 2014.

122 LICONA-SÁNCHEZ, T. D. J. et al. Nucleation and growth kinetics of electrodeposited sulfate-doped polypyrrole: Determination of the diffusion coefficient of SO42- in the polymeric membrane. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 30, p. 9737–9743, 5 ago. 2010.

123 PALOMAR-PARDAVÉ, M. et al. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 24, p. 4736–4745, 30 ago. 2005.

124 HRYNIEWICZ, B. M.; VIDOTTI, M. PEDOT Nanotubes Electrochemically Synthesized on Flexible Substrates: Enhancement of Supercapacitive and Electrocatalytic Properties. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 8, p. 3913–3924, 24 ago. 2018.

125 PESQUEIRA, C. et al. Enhancement of the Potential Window of Ppy Electrodes in the Presence of a Bis(Oxamato) Nickel(II) Complex for High-Performance Supercapacitor. **ChemElectroChem**, 1 out. 2024.

126 XIE, Y. Electrochemical Performance of Transition Metal-Coordinated Polypyrrole: A Mini Review. **The Chemical Record**, v. 19, n. 12, p. 2370–2384, 19 dez. 2019.

127 ZHAO, C. et al. Stretchability enhancement of buckled polypyrrole electrodes for stretchable supercapacitors via engineering substrate surface roughness. **Electrochimica Acta**, v. 343, 20 maio 2020.

128 NG, C. H. et al. Fabrication of flexible polypyrrole/graphene oxide/manganese oxide supercapacitor. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 3, p. 344–355, 10 mar. 2015.

129 CHEE, W. K. et al. Performance of Flexible and Binderless Polypyrrole/Graphene Oxide/Zinc Oxide Supercapacitor Electrode in a Symmetrical Two-Electrode Configuration. **Electrochimica Acta**, v. 157, p. 88–94, 1 mar. 2015.

130 GHANBARI, R.; GHORBANI, S. R. High-performance nickel molybdate/reduce graphene oxide/polypyrrole ternary nanocomposite as flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor. **Journal of Energy Storage**, v. 60, 1 abr. 2023.

131 ÇEKIÇ, M. G.; KARACA, E.; PEKMEZ, N. Ö. A facile one-step electrosynthesis of polypyrrole/nano-SbOx composite for supercapacitors. **Synthetic Metals**, v. 293, 1 mar. 2023.

132 WANG, Y.; HUANG, H.; CHOI, W. M. Polypyrrole decorated cobalt carbonate hydroxide on carbon cloth for high performance flexible supercapacitor electrodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 886, p. 161171, dez. 2021.

133 LI, J. et al. Synthesis and characterization of polypyrrole/nickel hydroxide/sulfonated graphene oxide ternary composite for all-solid-state asymmetric supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 467–477, set. 2018.

APÊNDICE A – DIREITOS AUTORAIS DAS IMAGENS UTILIZADAS NA TESE

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Feb 12, 2025

This Agreement between Camila Melo Pesqueira ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5966500298176
License date	Feb 12, 2025
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	International Journal of Biological Macromolecules
Licensed Content Title	Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications
Licensed Content Author	Chuhuan Hu,Wei Lu,Analucia Mata,Katsuyoshi Nishinari,Yapeng Fang
Licensed Content Date	Apr 30, 2021
Licensed Content Volume	177
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	11
Start Page	578
End Page	588
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation

Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Title of new work	Materiais compósitos de polipirrol para a construção de supercapacitores de alto desempenho
Institution name	Universidade Federal do Paraná
Expected presentation date	Feb 2025
Portions	Figure 4
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Camila Melo Pesqueira
Specific Languages	Portuguese
Requestor Location	Ms. Camila Melo Pesqueira 100, Cel. Francisco H. dos Santos Avenue Jardim das Américas Curitiba, Parana 81531-980 Brazil
Order reference number	1
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD

Terms and Conditions

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your RightsLink account and that are available at any time at https://myaccount.copyright.com).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given. The material may not be reproduced or used in any other way, including use in combination with an artificial intelligence tool (including to train an algorithm, test, process, analyse, generate output and/or develop any form of artificial intelligence tool), or to create any derivative work and/or service (including resulting from the use of artificial intelligence tools).

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier's permissions helpdesk here). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never

granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation**: This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website**: The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx or the Elsevier homepage for books at http://www.elsevier.com; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at http://www.elsevier.com . All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
  - via their non-commercial person homepage or blog
  - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
  - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
  - directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
  - for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- After the embargo period
  - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
  - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all

value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a CrossMark logo, the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's posting policy for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation**: If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our open access license policy for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at http://creativecommons.org/licenses/by/4.0.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. **Other Conditions**:

v1.10

Questions? customercare@copyright.com.

Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications

N. K and C. S. Rout, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 5659 **DOI:** 10.1039/D0RA07800J

This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence. **You can use material from this article in other publications without requesting further permissions** from the RSC, provided that the correct acknowledgement is given.

Read more about how to correctly acknowledge RSC content.

[a] *C. Pesqueira, B. M. Hryniewicz, V. Klobukoski, M. Vidotti*
Grupo de Pesquisa em Macromoléculas e Interfaces, Universidade Federal do Paraná (UFPR), CxP 19032 - Curitiba PR 81531–980, Brazil
E-mail: mvidotti@ufpr.br

[b] *S. Weheabby, O. Kanoun*
Measurement and Sensor Technology, Chemnitz University of Technology, 09126 Chemnitz, Germany
E-mail: saddam.weheabby@etit.tu-chemnitz.de

[c] *T. Rüffer*
Institute of Chemistry, Inorganic Chemistry, Chemnitz University of Technology, 09107 Chemnitz, Germany

[d] *I. A. Pašti*
Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12–16, 11158 Belgrade, Serbia

Supporting information for this article is available on the WWW under https://doi.org/10.1002/celc.202400384

© 2024 The Authors. ChemElectroChem published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Feb 12, 2025

This Agreement between Camila Melo Pesqueira ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	5966680922915
License date	Feb 12, 2025
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS
Licensed Content Title	Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review
Licensed Content Author	Yuqi Jiang, Jinping Liu
Licensed Content Date	Mar 5, 2019
Licensed Content Volume	2
Licensed Content Issue	1
Licensed Content Pages	8
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Electronic
Portion	Figure/table

Number of figures/tables	1
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Title of new work	Materiais compósitos de polipirrol para a construção de supercapacitores de alto desempenho
Institution name	Universidade Federal do Paraná
Expected presentation date	Feb 2025
Portions	Figure 5
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Camila Melo Pesqueira
Specific Languages	Portuguese
Requestor Location	Ms. Camila Melo Pesqueira 100, Cel. Francisco H. dos Santos Avenue Jardim das Américas Curitiba, Parana 81531-980 Brazil
Order reference number	2
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD

Terms and Conditions

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a"Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this

transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at http://myaccount.copyright.com).

Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.
- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, **and any CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order,** is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner.**For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the STM Permissions Guidelines only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts,** You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto
- NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY,

EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY, INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED BY YOU.

- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of this Agreement by you.
- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.
- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.
- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.
- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written. This Agreement may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors,

legal representatives, and authorized assigns.

- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall prevail.
- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

The Creative Commons Attribution License

The Creative Commons Attribution License (CC-BY) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

Creative Commons Attribution Non-Commercial License

The Creative Commons Attribution Non-Commercial (CC-BY-NC)License permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.(see below)

Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License

The Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License (CC-BY-NC-ND) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

Use by commercial "for-profit" organizations

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

Further details can be found on Wiley Online Library
http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html

Other Terms and Conditions:

v1.10 Last updated September 2015

Questions? customercare@copyright.com.