CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES HÍBRIDOS EM FIBRA DE CARBONO SINTETIZADOS COM POLÍMEROS CONDUTORES

Alberto Matheus da Silva Rangel

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre.

Orientadores: Profa. Dra. Ana Lucia Ferreira de Barros
Coorientador(a): Prof. Dr. Leandro Marques Samyn

Rio de Janeiro,

28 de Abril de 2025

Desenvolvimento de Supercapacitores Híbridos em Fibra de Carbono Sintetizados com Polímeros Condutores

Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ.

Alberto Matheus da Silva Rangel

Aprovada por:

Ana Lucia Ferreira de Barros
Assinado de forma digital por Ana Lucia Ferreira de Barros
Dados: 2025.04.29 11:08:18 -03'00'

Presidente, Profa. Dra. Ana Lucia Ferreira de Barros (CEFET/RJ)

Documento assinado digitalmente
gov.br
LEANDRO MARQUES SAMYN
Data: 30/04/2025 11:48:18-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Leandro Marques Samyn

Documento assinado digitalmente
gov.br
SHEILA CRISTINA CANOBRE
Data: 30/04/2025 11:15:57-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre

Documento assinado digitalmente
gov.br
ELIVELTON ALVES FERREIRA
Data: 30/04/2025 11:20:19-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira

Documento assinado digitalmente
gov.br
MARIA THEREZA MIRANDA ROCCO GIRALDI
Data: 29/04/2025 11:19:43-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. Maria Thereza Miranda Rocco Giraldi

Rio de Janeiro,

29 de Abril de 2025

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

R196 Rangel, Alberto Matheus da Silva
Desenvolvimento de supercapacitores híbridos em fibra de carbono sintetizados com polímeros condutores / Alberto Matheus da Silva Rangel. — 2025.
105f. : il. color. , enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2025.
Bibliografia : f. 99-105
Orientadora: Ana Lucia Ferreira de Barros
Coorientador: Leandro Marques Samyn

1. Energia – Armazenamento. 2. Capacitores. 3. Fibras de carbono. 4. Eletrodos. I. Barros, Ana Lucia Ferreira de. (Orient.). II. Samyn, Leandro Marques. (Coorient.). III. Título.

CDD 333.79

Elaborada pela bibliotecária Tania Mello – CRB/7 nº 5507/04

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, cuja confiança inabalável em meu potencial e apoio constante foram essenciais ao longo de minha trajetória. Seu amor e sabedoria iluminaram cada passo desta jornada, tornando esta conquista possível.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela força e saúde que me permitiram alcançar meus objetivos acadêmicos. Expresso minha profunda gratidão aos meus pais, Rangel e Kátia, e aos meus irmãos, pelo apoio nos momentos difíceis e pela compreensão durante toda a minha dedicação a este trabalho. À minha namorada Larissa, cujo apoio constante, orientações sensatas e incentivo contínuo foram fundamentais para a realização deste trabalho. Agradeço à professora Ana Barros pela orientação, dedicação e confiança, assim como aos professores Leandro Samyn, Rajendran Suresh Babu e a todos os demais integrantes do Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) pelo apoio e pelas valiosas contribuições. Sou também grato ao CEFET/RJ, CAPES, CNPq, FINEP e FAPERJ pelo apoio financeiro que viabilizou este trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, Código de Financiamento 001.

RESUMO

Desenvolvimento de Supercapacitores Híbridos em Fibra de Carbono Sintetizados com Polímeros Condutores

Alberto Matheus da Silva Rangel

A pesquisa sobre supercapacitores desempenha um papel crucial na transição energética global, oferecendo uma alternativa promissora às baterias convencionais, especialmente na integração com fontes de energia renováveis. Esses dispositivos são essenciais para aplicações que exigem fornecimento instantâneo e repetido de alta potência, como veículos elétricos e sistemas de armazenamento de energia. Supercapacitores destacam-se pela capacidade de carregar e descarregar rapidamente, além de poderem apresentar um ciclo de vida longo, superando as dezenas de milhares de ciclos, o que reduz os custos operacionais e prolonga a vida útil dos sistemas. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de novos materiais funcionais, com capacidade de aumentar a densidade de energia dos supercapacitores, além de propor novas estratégias de fabricação para soluções mais eficientes e duráveis. Supercapacitores à base de fibra de carbono se apresentam como tecnologias promissoras para o armazenamento de energia em estruturas flexíveis, devido à sua maior densidade de potência, longa vida útil, alta flexibilidade, resistência mecânica e resposta rápida, quando comparados aos sistemas de armazenamento de energia tradicionais. Neste estudo, eletrodos de fibra de carbono foram revestidos com filmes de Polianilina (PANI) e Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) em diferentes concentrações, por meio de uma técnica simples de eletropolimerização.Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente por Voltametria Cíclica (CV), Carga e Descarga Galvanostática (CDG) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), visando à avaliação do desempenho em diferentes densidades de corrente e taxas de varredura. Os dispositivos apresentaram capacitância específica máxima de 500 F/cm^2 em uma densidade de corrente de $2mA/cm^2$, em ácido sulfúrico, com curvas de CDG revelando elevada simetria e baixa resistência interna. Análises morfológicas e estruturais realizadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) confirmaram a presença e a integração de PANI e PEDOT sob a superfície do eletrodo de fibra de carbono. Este trabalho oferece um método simples, econômico e facilmente reproduzível para a fabricação de eletrodos flexíveis de fibra de carbono revestidos com filmes de PANI-PEDOT, com potencial aplicação em tecnologias vestíveis e dispositivos portáteis.

Palavras-chave: Armazenamento de energia; Supercapacitores; Fibra de carbono; Eletrodo flexível, PANI-PEDOT; eletropolimerização

Rio de Janeiro,

28 de Abril de 2025

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF NANOSTRUCTURED CARBON FIBER SUPERCAPACITORS SYNTHESISTED WITH CONDUCTORS POLYMERS

Alberto Matheus da Silva Rangel

Research into supercapacitors plays a crucial role in the global energy transition, offering a promising alternative to conventional batteries, especially in integration with renewable energy sources. These devices are essential for applications that require instant and repeated supply of high power, such as electric vehicles and energy storage systems. Supercapacitors stand out for their ability to charge and discharge quickly, as well as having an extremely long life cycle, exceeding half a million cycles, which reduces operating costs and extends the useful life of the systems. This work seeks advances in the materials used, with the aim of improving the energy density of supercapacitors, and proposes new manufacturing strategies for more efficient and durable solutions. Carbon fiber-based supercapacitors are promising technologies for storing energy in flexible structures, due to their higher power density, long service life, high flexibility, mechanical resistance and fast response, when compared to traditional energy storage systems. In this study, carbon fibre electrodes were coated with polyaniline (PANI) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) films in different concentrations using a simple electropolymerization technique. The electrodes were electrochemically characterized by Cyclic Voltammetry (CV), Galvanostatic Charge–Discharge (GCD), and Electrochemical Impedance Epectroscopy (EIS), aiming to evaluate their performance at different current densities and scan rates. The devices exhibited a maximum specific capacitance of 500 F/cm^2 at a current density of 2 mA/cm^2 in sulfuric acid, with GCD curves showing high symmetry and low internal resistance. Morphological and structural analyses performed by field-emission scanning electron microscopy (FESEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the presence and integration of PANI and PEDOT on the surface of the carbon fiber electrode. This work offers a simple, economical and easily reproducible method for manufacturing flexible carbon fiber electrodes coated with PANI-PEDOT films, with potential application in wearable technologies and portable devices

Key-words: Energy storage; Supercapacitors; Carbon fiber; Flexible electrode, PANI-PEDOT; electropolymerization

Rio de Janeiro,

28 de Abril de 2025

Sumário

1 INTRODUÇÃO **1**

1.1 Prefácio 1

1.2 Breve Histórico 2

1.3 Estado da Arte 3

1.4 Motivação 3

1.5 Objetivo Geral 4

1.6 Organização do Presente Trabalho 4

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS **6**

2.1 Diferença entre baterias, capacitores e supercapacitor 6

2.2 Tipos de supercapacitores 8

2.2.1 Eletrostático de Dupla Camada (EDLC) 8

2.2.2 Pseudocapacitor 8

2.2.3 Supercapacitores Híbridos 8

2.3 Eletrodo 9

2.3.1 Eletrodo EDLC 10

2.3.2 Eletrodo pseudocapacitivo 10

2.4 Eletrólito 14

2.5 Tensão de Operação 14

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS **15**

3.1 Materiais utilizados 15

3.2 Construção do eletrodo de fibra de carbono 16

3.2.1 Preparo do Revestimento 17

3.3 Preparo do Eletrólito 19

3.4 Montagem de Aparato Experimental 20

3.4.1 Meia célula 20

3.4.2 Célula completa 22

3.5 Deposição eletroquímica 23

4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO **26**

4.1 Caracterizações Eletroquímicas 26

4.1.1 Voltametria cíclica - CV 27

4.1.2 Carga e descarga galvanostática - CDG 28

4.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS 30

4.1.4 Capacitância específica - C_{esp} 33

4.1.5 Densidade de energia vs. densidade de potência (Gráfico de Ragone) 34

4.2 Caracterizações Estruturais e Morfológicas 35

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo - FESEM 36

4.2.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia - EDS 37

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR 38

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO **40**

5.1 Resultados Preliminares 40

5.1.1 Voltametria Cíclica - CV 41

5.1.2 Carga - Descarga Galvanostática 49

5.1.3 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica - EIS 60

5.2 Análise Eletroquímica dos Eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 63

5.3 Resultados Finais 70

5.3.1 Voltametria Cíclica (CV) 74

5.3.2 Carga-Descarga Galvanostática (CDG) 76

5.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) 82

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM) 84

5.3.5 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) 86

5.3.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 90

5.3.7 Célula Completa 91

6 CONCLUSÕES **94**

6.1 Trabalhos Futuros 98

REFERÊNCIAS 99

Lista de Figuras

1.1 Linha do tempo dos capítulos da dissertação. 4

2.1 Gráfico de Ragone: densidade de energia *versus* densidade de potência. 7

2.2 Tipos de Supercapacitores. (a) EDLC (b) Pseudocapacitor (c) Híbrido ou assimétrico. 9

3.1 Medidas do eletrodo de fibra de carbono 16

3.2 Eletrodo de fibra de carbono flexível 17

3.3 Misturadora de ultrassom - UltraCleaner 1400 18

3.4 (a) Frasco de Edot (b) Frasco de Anilina (c) Frasco de Ácido Sulfúrico 20

3.5 (a) Ilustração do sistema a três eletrodos: RE -Eletrodo de Referência; CE - Contra Eletrodo; WE - Eletrodo de Trabalho (b) Aplicação do sistema a três eletrodos para ativação eletroquímica 22

3.6 (a) Ilustração do sistema a dois eletrodos (b) Aplicação do sistema a dois eletrodos para análises eletroquímicas 23

3.7 Topologia com três eletrodos composto por um eletrodo de trabalho (WE), um eletrodo de referência (RE) e um contra-eletrodo (CE). Potenciostato IVIUM COMPACTSTAT utilizado nos processos de deposição e na caracterização eletroquímica 25

4.1 Curvas de voltametria cíclica do (a) capacitor ideal, (b) supercapacitor de dupla camada e (c) pseudocapacitor. 28

4.2 Curvas de carga e descarga de supercapacitores: (a) EDLC e (b) pseudocapacitor 29

4.3 (a) Diagrama de Nyquist: resposta idealizada no plano de impedância; (b) Circuito do tipo Randles complexa. [Samyn, 2020] 32

4.4 Curva CDG ilustrativa para o cálculo da capacitância específica (Cesp) 34

4.5 FESEM, modelo JSM-7100F, da marca JEOL localizado no Laboratório LaMAR da UFF. 37

4.6 FTIR, modelo Agilent Cary 630, localizado no Laboratório de Física Experimental e Aplicada - LaFEA. (a) o equipamento com o computador de aquisição e em (b) a amostra durante a análise. 39

5.1 Eletropolimerização em 10 ciclos, uma taxa de varredura de 100 mV/s, dos 6 eletrodos de fibra de carbono: (a) SREVES, (b) PEDOT, (c) PANI, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2 e (f) PANI-PEDOT3 42
5.2 Teste de voltametria cíclica dos seis eletrodos: (a) SREVES, (b) PEDOT, (c) PANI, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2 e (f) PANI-PEDOT3 em 1,0M H_2SO_4 48
5.3 Teste de CGD dos 6 eletrodos: (a) SREVES, (b) PEDOT, (c) PANI, (d) PANI-PEDOT1,(e) PANI-PEDOT2 e (f) PANI-PEDOT3. 50
5.4 Comparação da curvas de CDG (1 mA/cm^2) dos eletrodos: SREVES, PEDOT, PANI, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3. 53
5.5 Capacitância específica dos eletrodos: SREVES, PEDOT, PANI, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3. 56
5.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos: SREVES, PEDOT, PANI, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3. 61
5.7 Eletropolimerização em 10 ciclos: (a) PANI-PEDOT4, (b) PANI-PEDOT5; Voltametria Cíclica: (c) PANI-PEDOT4, (d) PANI-PEDOT5; Carga e descarga Galvanostática: (e) PANI-PEDOT4, (f) PANI-PEDOT5; Capacitância especifica: SREVES, PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 64
5.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 68
5.9 Eletrodo de Fibra de carbono: (a) SREVES, Eletropolimerização em 30 ciclos dos eletrodos: (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2, (f) PANI-PEDOT3, (g) PANI-PEDOT4 e (h) PANI-PEDOT5. 72
5.10 Voltametria Cíclica dos eletrodos: (a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2, (f) PANI-PEDOT3, (g) PANI-PEDOT4 e (h) PANI-PEDOT5 74
5.11 CGD dos 6 eletrodos: (a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2, (f) PANI-PEDOT3, (g) PANI-PEDOT4 e (h) PANI-PEDOT5 77
5.12 Capacitância específica eletrodos 30 ciclos:(a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2, (f) PANI-PEDOT3, (g) PANI-PEDOT4 e (h) PANI-PEDOT5 80
5.13 Espectroscopia de impedância eletroquímica:(a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2, (f) PANI-PEDOT3, (g) PANI-PEDOT4 e (h) PANI-PEDOT5 83
5.14 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM): (a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (d) PANI-PEDOT3, (e) PANI-PEDOT5 85

5.15 Espectroscopia por Dispersão de Energia: (a) SREVES, (b) PANI e (c) PEDOT 87
5.16 Espectroscopia por Dispersão de Energia:(a) PANI-PEDOT1, (b) PANI-PEDOT3, (c) PANI-PEDOT5 89
5.17 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR): (a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT3, (f) PANI-PEDOT5 90
5.18 Célula completa PANI-PEDOT3: (a) Voltametria cíclica em diferentes potenciais, variando de 0,6 a 1,6 V, (b) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, variando de 5 a 150 mV/s, (c) Carga-descarga galvanostática em diferentes potenciais, variando de 0,4 V a 1,2 V, (d) Carga-descarga galvanostática do eletrodo em diferentes densidades de corrente, variando de 1 a 20 mA/cm^2, (e) Capacitância específica do eletrodo PANI-PEDOT3, (f) Gráfico de Ragone. 92

Lista de Tabelas

3.1 Concentrações usadas na montagem dos seis eletrodos. No caso do H_2SO_4 a mesma concentração de 1M foi usada para todos os eletrodos. 19

3.2 Concentrações dos materiais usados no preparo do eletrólito. 20

5.1 Capacitância específica em diferentes densidades de corrente dos eletrodos: SREVES, PEDOT, PANI, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3. 58

5.2 Eficiência coulômbica dos eletrodos em sistema de três eletrodos, determinada após dois ciclos de carga e descarga a 1 mA/cm^2 em H_2SO_4 1 $mol{\cdot}L^{-1}$. 59

5.3 Os resultados comparados com 4 trabalhos mais recentes. Os dados destacados com um asterisco (*) referem-se aos resultados obtidos no presente estudo. 60

5.4 Montagem dos eletrodos PANI-PEDOT4 e 5 63

5.5 Capacitância específica em diferentes densidades de corrente dos eletrodos: SREVES, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2, PANI-PEDOT3, PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5. 67

5.6 Eficiência coulômbica dos eletrodos em sistema de três eletrodos, determinada após dois ciclos de carga e descarga a 1 mA/cm^2 em H_2SO_4 1 $mol{\cdot}L^{-1}$. 69

5.7 Confecção dos Eletrodos de Trabalho Eletropolimerizados em 30 Ciclos. 71

5.8 Capacitância específica dos eletrodos SEM REVES, PANI, PEDOT, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2, PANI-PEDOT3, PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 eletropolimerizados em 30 ciclos 81

5.9 Eficiência coulômbica dos eletrodos com 30 ciclos de eletropolimerização, determinada após dois ciclos de carga e descarga a 1 mA/cm^2 em H_2SO_4 1 $mol{\cdot}L^{-1}$. 81

Lista de Abreviações

CDG	Carga E Descarga Galvanostática	
CE	Contra-Eletrodo	20, 21
CNTS	Nanotubos De Carbono	10
CV	Voltametria Cíclica	
EDLC	Eletrostático De Dupla Camada	8
FC	Fibra De Carbono	10
PANI	Polianilina	11
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)	11
PPV	Poli(p-fenilenovinileno)	11
PPY	Polipirrol	11
PTH	Politiofeno	11
RE	Eletrodo De Referência	20, 21
SC	Supercapacitor	14
W/KG	Watt Por Quilograma	6
W/L	Watt Por Litro	6
WE	Eletrodo De Trabalho	20, 21
WH/KG	Watt-Hora Por Quilograma	6
WH/L	Watt-Hora Por Litro	6

Capítulo 1 INTRODUÇÃO

O Capítulo 1 apresenta uma visão geral das formas de armazenamento de energia elétrica e a proposta desta dissertação. A Seção 1.1 destaca a importância das tecnologias sustentáveis na geração e integração de energia, com foco nos dispositivos de armazenamento. A Seção 1.2 fornece um resumo histórico detalhado do tema. A Seção 1.3 apresenta uma revisão sistemática da literatura acadêmica pertinente à dissertação. A Seção 1.4 explica as motivações do estudo, enquanto a Seção 1.5 define os objetivos específicos. A Seção 1.6 descreve a estrutura desta dissertação.

1.1 Prefácio

O crescimento no consumo de energia elétrica está impulsionando a busca por soluções energéticas mais diversificadas e sustentáveis, em resposta aos impactos ambientais e à saúde associados aos combustíveis fósseis. Entre as alternativas emergentes estão a energia solar, eólica, das marés e nuclear [Sharma et al., 2019; Sayed et al., 2023].

A energia solar, por ser renovável e acessível, oferece uma oportunidade significativa para a independência energética e a redução das emissões de gases de efeito estufa. A energia eólica, gerada pelo vento, está se consolidando como uma fonte limpa e eficiente de eletricidade. A energia das marés, embora ainda em desenvolvimento, apresenta potencial para uma geração elétrica constante e previsível. A energia nuclear, apesar de suas controvérsias, é uma fonte de alta densidade energética com baixas emissões de carbono [Wang et al., 2021a; Sayed et al., 2023].

A integração da geração de energia elétrica por fontes renováveis a sistemas de armazenamento de energia apresenta-se como uma solução estratégica para mitigar a intermitência inerente a essas tecnologias, assegurando um fornecimento mais estável e confiável de eletricidade. O uso de armazenamento energético permite compensar as variações de geração ao longo do tempo, atuando de forma eficaz na estabilização da rede elétrica, especialmente na regulação da frequência e da tensão, aspectos críticos para a manutenção da qualidade e da segurança do sistema. Além disso, essa integração possibilita a maximização do aproveitamento da energia gerada, ao armazenar o excedente produzido durante períodos de baixa demanda, para posterior utilização em momentos de maior consumo [Olabi et al., 2021; Ai et al., 2022].

Sistemas de armazenamento de energia, tanto de curto quanto de longo prazo, são vitais para

garantir um suprimento estável e confiável. Existem sistemas de armazenamento elétrico e não elétrico, cada um adaptado a diferentes necessidades e contextos. Entre os sistemas elétricos, supercapacitores e baterias se destacam por suas aplicações variadas, desde dispositivos portáteis até redes inteligentes [Olabi et al., 2021; Ai et al., 2022].

Os supercapacitores são notáveis por sua alta densidade de potência e longa vida útil, suportando mais de 100.000 ciclos. São úteis em aplicações que exigem altas taxas de carga e descarga e baixa manutenção. Sua compactação e leveza os tornam ideais para dispositivos móveis, como smartphones e notebooks. Em veículos elétricos híbridos, supercapacitores são fundamentais para fornecer alta potência durante a aceleração e armazenar energia durante a frenagem, reduzindo a carga das baterias. Eles servem como uma interface eficaz entre a alta potência dos capacitores e a capacidade de armazenamento das baterias, demonstrando potencial significativo na integração de sistemas de energia híbrida em larga escala [Wang et al., 2021a; Sayed et al., 2023].

1.2 Breve Histórico

A história dos dispositivos armazenadores de energia começa na antiguidade, quando fenômenos elétricos despertaram a curiosidade dos cientistas. Um marco inicial foi a descoberta do efeito de atração do âmbar quando esfregado, o que levou à invenção da jarra de Leyden em 1745. Este dispositivo, feito de vidro com superfícies metálicas internas e externas, foi um dos primeiros a armazenar carga elétrica [Yaseen et al., 2021].

Um avanço na tecnologia dos supercapacitores ocorreu em 1957, quando Howard Becker, da General Electric (GE), patenteou o primeiro supercapacitor eletroquímico. Becker inovou com eletrodos de carbono poroso e ácido sulfúrico como eletrólito, estabelecendo um sistema de dupla camada elétrica. Apesar do grande potencial, a GE não avançou significativamente com o desenvolvimento [Poonam et al., 2022].

Na década de 1970, a Standard Oil of Ohio (SOHIO) desenvolveu um capacitor eletrolítico baseado em carbono, e a Nippon Electric Company (NEC) adquiriu a licença dessa patente. A NEC iniciou a comercialização de capacitores eletrolíticos aquosos como supercapacitores, marcando um avanço importante na evolução da tecnologia [Yaseen et al., 2021].

O sucesso comercial da NEC posicionou os supercapacitores como soluções eficazes para memórias de backup em eletrônicos, provocando uma corrida de inovação na indústria. Empresas como o Pinnacle Research Institute (PRI) focaram em supercapacitores com baixa resistência interna para aplicações de alta potência, enquanto a Maxwell Technologies entrou no mercado em 1992 com seus supercapacitores conhecidos como "Boost Caps" [Yaseen et al., 2021; Poonam et al., 2022].

A busca contínua por inovações resultou no desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho, disponíveis no mercado e aplicados em diversos setores de eletrônicos a veículos elétricos.

Esses dispositivos desempenham um papel crucial na resposta à crescente demanda por soluções de armazenamento de energia mais eficientes e sustentáveis [Poonam et al., 2022; Sun et al., 2022].

1.3 Estado da Arte

Nos últimos anos, os supercapacitores têm se destacado como uma tecnologia promissora para o armazenamento de energia, especialmente em eletrônicos portáteis e veículos elétricos. Inovações nesse campo têm impulsionado o desempenho e a versatilidade desses dispositivos, tornando-os soluções essenciais para o futuro do armazenamento de energia [Zhou et al., 2021; Khan et al., 2022; Sayed et al., 2023].

No artigo de Samyn et al. [2020], foi relatada a eletropolimerização de filmes de poli(p-fenilenodiamina) (PpPD) em tecidos de fibra de carbono flexíveis e leves, alcançando uma capacitância específica de 80 F g^{-1} a uma densidade de corrente de 1 A g^{-1} em 1 M de ácido sulfúrico como eletrólito.

Em Zhou et al. [2021], foi investigado o desempenho eletroquímico de materiais de eletrodo de fibra de carbono revestidos com polianilina e dopados com ácido hexafluorofosfórico (HPF_6) para supercapacitores flexíveis de alto desempenho. O eletrodo F-PANI/CC obteve uma capacitância específica significativa de 1034 F g^{-1} a uma densidade de corrente de 1,0 A g^{-1} em 1 M de ácido sulfúrico como eletrólito, com excelente estabilidade cíclica, mantendo 92% de sua capacitância inicial após 5000 ciclos de carga/descarga.

Khan et al. [2022] apresentaram a eletropolimerização de eletrodos de fibra de carbono com polianilina/polipirrol e polianilina/PEDOT. Os eletrodos PANI:PPy/AC e PANI:PEDOT/AC mostraram capacitâncias específicas de 586 F g^{-1} e 611 F g^{-1}, respectivamente, a uma densidade de corrente de 1 A g^{-1}.

Han et al. [2023] reportaram uma capacitância específica de 137 F g^{-1} a uma densidade de corrente de 5 A g^{-1}, com 98% de retenção de capacitância após 10.000 ciclos em H_2SO_4 1 M de ácido sulfúrico como eletrólito.

Zhang et al. [2024b] apresentaram um eletrodo integrado com o material ativo de grafeno/polipirrol (CC@rPPy) poroso, atingindo uma capacitância máxima de 531 F g^{-1} a 1 A cm^{-2}.

1.4 Motivação

A pesquisa sobre supercapacitores é crucial na transição energética global, oferecendo uma alternativa promissora às baterias convencionais e a integração às fontes de energia renováveis. Esses dispositivos são essenciais para aplicações que exigem fornecimento instantâneo e repetido de alta potência, como veículos elétricos e sistemas de armazenamento de energia renovável. Os supercapacitores destacam-se pela capacidade de carregar e descarregar rapidamente e por um ciclo de

vida longo, superando meio milhão de ciclos, o que reduz custos operacionais e prolonga a vida útil dos sistemas. Este trabalho busca avanços em materiais para melhorar a densidade de energia dos supercapacitores e novas estratégias de fabricação para soluções mais eficientes e duráveis.

1.5 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo foi desenvolver novos materiais funcionais com aplicações na tecnologia de supercapacitores, buscando elevadas densidades de potência e de energia. O estudo teve como foco a fabricação de eletrodos altamente flexíveis de fibra de carbono revestidos com polímeros condutores. Através de análises das concentrações desses polímeros, buscou-se otimizar a capacitância específica, eficiência e capacidade de armazenamento de energia. Além disso, buscou-se comparar os parâmetros de desempenho dos eletrodos desenvolvidos com os dados mais recentes da literatura, visando contribuir com desenvolvimento de novos materiais ativos aplicáveis a dispositivos armazenadores de energia.

1.6 Organização do Presente Trabalho

Este trabalho está estruturado em seis capítulos. A introdução ao assunto é discutida no Capítulo 1, trazendo uma contextualização sobre o assunto e discutindo a relevância dos supercapacitores e sua integração tecnológica nos dias de hoje. O Capítulo 2 discute os princípios e tipologias empregados na construção dos supercapacitores. No Capítulo 3, são detalhados os materiais e equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais para construção e caracterização dos eletrodos aplicáveis à supercapacitores. O Capítulo 4 apresenta os métodos de análise eletroquímica que serão utilizados para caracterizações dos eletrodos desenvolvidos nesse trabalho. No Capítulo 5, são apresentados os dados produzidos e cuidadosamente analisados, e a discussão dos resultados. As conclusões e perspectivas futuras do trabalho são apresentadas no Capítulo 6.

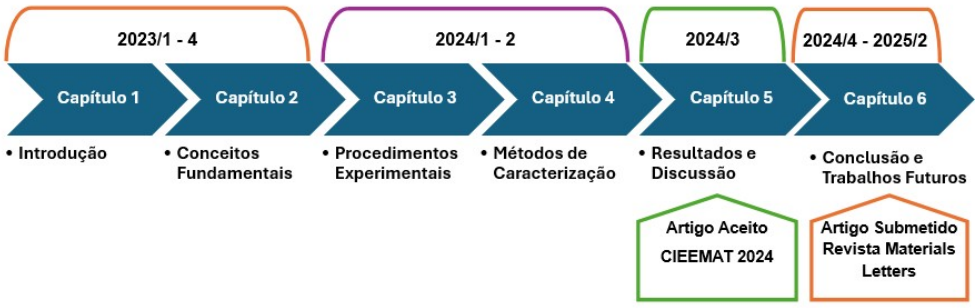


Figura 1.1: Linha do tempo dos capítulos da dissertação.

A Figura 1.1 apresenta a linha do tempo de elaboração dos capítulos desta dissertação e do artigo. Os anos estão divididos em quatro trimestres, conforme o calendário acadêmico do Programa de

Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPEEL).

O presente trabalho gerou um artigo o qual foi submetido ao VIII Congresso Ibero-Americano de Empreendedorismo, Energia, Ambiente e Tecnologia (CIEEMAT 2024), intitulado *Facile electro-co-polymerization of polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on flexible carbon fiber electrodes for supercapacitor applications* [Rangel et al., 2024]. Em fevereiro de 2025, submetemos o artigo intitulado *Influence of electro-co-polymerization on the fabrication of PANI-PEDOT hybrid on flexible carbon fiber for supercapacitor applications* à revista *Materials Letters* (Qualis A1) em revisão.

Capítulo 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

O Capítulo 2 apresenta uma visão geral dos conceitos fundamentais e das principais partes que compõem um supercapacitor. A Seção 2.1 explora as diferenças entre baterias, capacitores e supercapacitores, destacando as características que tornam os supercapacitores uma tecnologia promissora. Na Seção 2.2, são apresentados os diferentes tipos de supercapacitores, classificados com base em suas estruturas e mecanismos de armazenamento de energia. Na Seção 2.3, é abordada a função dos eletrodos em supercapacitores, incluindo uma análise dos materiais e revestimentos utilizados para melhorar o desempenho. A Seção 2.4 examina a importância do eletrólito na operação dos supercapacitores, incluindo suas propriedades e impacto no desempenho geral do dispositivo. Finalmente, a Seção 2.5 detalha as considerações relacionadas à tensão de operação para diferentes tipos de supercapacitores, discutindo como a tensão afeta a eficiência e a estabilidade do dispositivo.

2.1 Diferença entre baterias, capacitores e supercapacitor

Ao discutir as diferenças entre os dispositivos de armazenamento de energia, é fundamental abordar dois conceitos-chave: a densidade de energia e a densidade de potência. Esses parâmetros são fundamentais para a avaliação do desempenho desses dispositivos. A densidade de energia, comumente expressa em Watt-Hora por Quilograma (Wh/kg) ou Watt-Hora por Litro (Wh/L), indica a quantidade de energia que pode ser armazenada por unidade de massa ou volume, sendo especialmente relevante para aplicações que exigem longos períodos de operação sem recarga. Por sua vez, a densidade de potência, expressa em Watt por Quilograma (W/kg) ou Watt por Litro (W/L), refere-se à capacidade do dispositivo de fornecer ou absorver energia rapidamente, característica essencial para situações que demandam elevadas taxas de carga e descarga. Enquanto a densidade de energia define “quanto” de energia o dispositivo pode armazenar, a densidade de potência determina “quão rápido” essa energia pode ser disponibilizada ou absorvida, ambos sendo parâmetros determinantes para o desempenho e a adequação do dispositivo a diferentes aplicações [Samyn, 2020; Sun et al., 2022].

Baterias e capacitores são dispositivos de armazenamento de energia com características e aplicações distintas. Baterias oferecem alta densidade de energia, ideais para fornecimento a longo prazo, mas com limitações quanto à densidade de potência [Najib and Erdem, 2019]. Capacitores, por

outro lado, liberam energia rapidamente, com alta densidade de potência, mas apresentam menor densidade de energia, ao armazenarem em menor quantidade. A necessidade de dispositivos que combinem alta densidade de energia e alta densidade de potência impulsiona a pesquisa em novos dispositivos, como supercapacitores e ultracapacitores. [Sun et al., 2022; Ferreira et al., 2023].

Os supercapacitores emergem como soluções promissoras para enfrentar o crescente desafio da demanda energética, especialmente diante do iminente esgotamento dos combustíveis fósseis. A melhoria da eficiência no armazenamento de energia e o aumento com as preocupações ambientais são objetivos centrais nesta área de pesquisa. Com aplicações diversificadas em setores industriais, incluindo as áreas militar, automotiva e veículos elétricos, os supercapacitores destacam-se por suas características de alta capacitância específica e capacidades de carga e descarga rápidas comparadas às baterias convencionais [Vinayagam et al., 2024].

O gráfico de Ragone, apresentado na Figura 2.1, é amplamente utilizado para comparar diferentes dispositivos de armazenamento de energia com base em suas densidades de potência e energia.

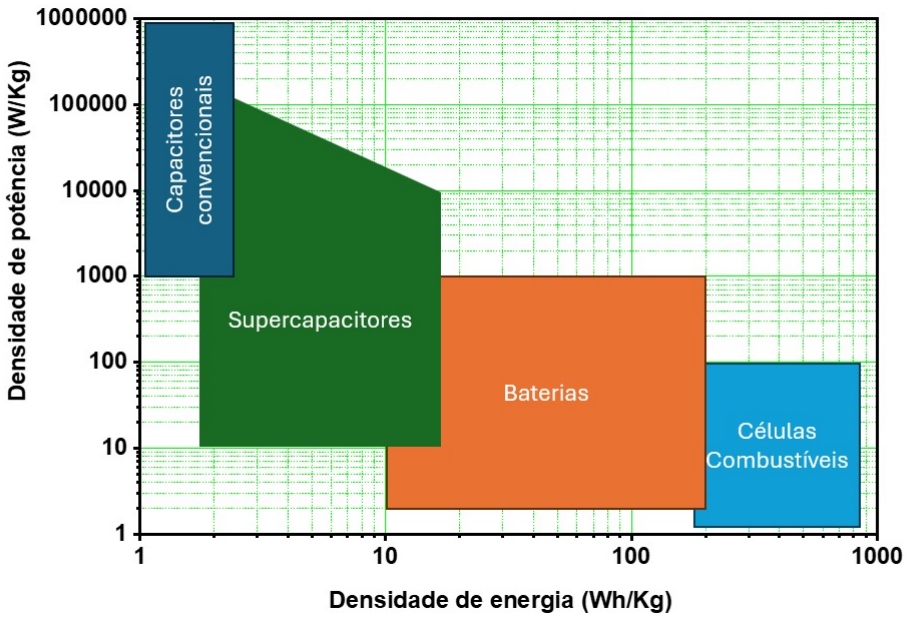


Figura 2.1: Gráfico de Ragone: densidade de energia *versus* densidade de potência.

Pode-se observar que os capacitores se destacam entre os demais dispositivos por apresentarem uma elevada densidade de potência, o que se traduz em um rápido tempo de carga/descarga. De maneira oposta, as baterias possuem um tempo de carga/descarga mais longo, resultado de uma densidade de potência inferior à dos capacitores e supercapacitores. O supercapacitor, em particular, combina uma boa capacidade de armazenamento de energia com um tempo de carga/descarga moderado, quando comparado com as baterias e capacitores convencionais, o que proporciona maior versatilidade em relação às aplicações desses dispositivos [Şahin et al., 2022].

O progresso tecnológico e a pesquisa em supercapacitores têm mostrado avanços significativos, tornando-os uma alternativa cada vez mais competitiva às baterias tradicionais. A utilização de materiais funcionais ativos e *designs* inovadores possibilita o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia que oferecem alta capacidade de armazenamento e densidade de potência relativamente elevada [Najib and Erdem, 2019].

2.2 Tipos de supercapacitores

Com o rápido crescimento da eletrônica móvel, dos veículos híbridos e carros elétricos, a pesquisa com supercapacitores resultou em três topologias distintas: supercapacitores eletrostáticos de dupla camada, pseudocapacitores e supercapacitores híbridos. [Vinayagam et al., 2021].

2.2.1 Eletrostático de Dupla Camada (EDLC)

Os supercapacitores Eletrostático de Dupla Camada (EDLC) operam de maneira semelhante aos capacitores tradicionais, mas ao invés de armazenar cargas na camada dielétrica, eles utilizam as interfaces entre o eletrodo e o eletrólito para acumular energia. Quando uma diferença de potencial é aplicada, ocorre a polarização dos eletrodos, resultando na migração de íons do eletrólito para a superfície dos eletrodos. [Poonam et al., 2022; dos Santos et al., 2023].

2.2.2 Pseudocapacitor

Ao contrário dos EDLCs , que armazenam energia por meio de mecanismos puramente eletrostáticos, os pseudocapacitores utilizam processos faradaicos, ou seja, reações eletroquímicas, para que ocorra a transferência de carga para o eletrodo. Esses processos podem aumentar significativamente a capacitância e, consequentemente, a densidade de energia dos supercapacitores, podendo proporcionar uma capacidade de armazenamento de energia maior [Sharma et al., 2019; Simon and Gogotsi, 2020]. Os pseudocapacitores representam uma evolução dos supercapacitores eletrostáticos (SE), utilizando materiais ativos para alcançar uma capacitância significativamente maior em comparação com os capacitores convencionais [Simon and Gogotsi, 2020].

2.2.3 Supercapacitores Híbridos

Os supercapacitores híbridos ou assimétricos destacam-se no campo do armazenamento de energia por combinarem características dos supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLCs) e dos pseudocapacitores. Diferentemente dos supercapacitores convencionais, que utilizam exclusivamente mecanismos eletrostáticos ou reações eletroquímicas, os híbridos integram ambos os processos em um único sistema. Eles empregam materiais avançados, como compósitos metálicos, polímeros condutores e materiais à base de carbono. Essa combinação resulta em uma maior densidade de carga e

tempos de carregamento reduzidos, proporcionando uma vantagem operacional significativa [Simon and Gogotsi, 2020; Vinodh et al., 2022]. As principais inovações desses dispositivos é a flexibilidade na construção dos eletrodos, que podem combinar propriedades faradaicas e não faradaicas. Este design otimiza o armazenamento de energia ao explorar tanto a formação da dupla camada quanto os fenômenos redox dos pseudocapacitores. O uso de substratos com alta área superficial, como fibras de carbono e nanotubos de carbono, aumenta a capacidade de armazenamento de carga, oferecendo uma plataforma robusta para dispositivos de alta eficiência e densidade energética [Babu et al., 2019; dos Santos et al., 2023].

A Figura 2.2 (a)-(c) apresenta os três tipos de supercapacitores e seus respectivos comportamentos: (a) eletrostático, (b) eletroquímico e (c) uma combinação de eletrostático e eletroquímico.

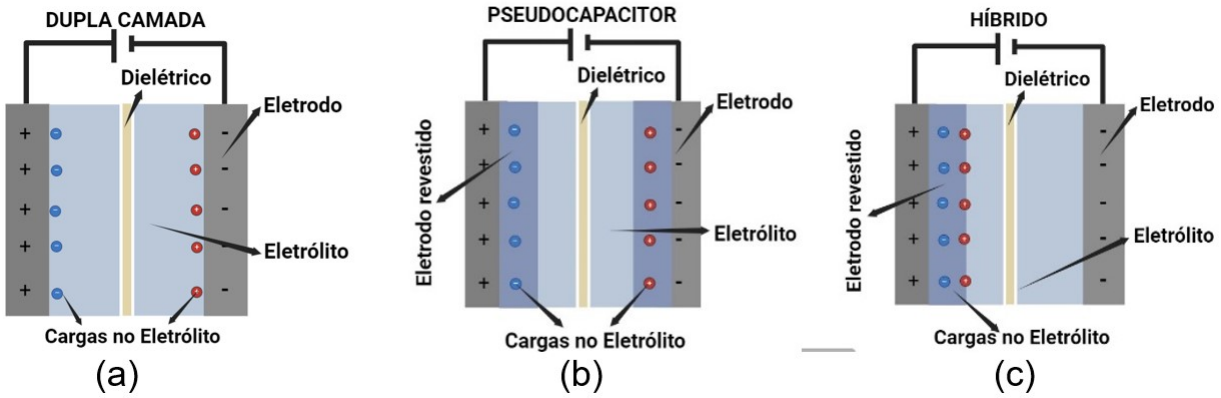


Figura 2.2: Tipos de Supercapacitores. (a) EDLC (b) Pseudocapacitor (c) Híbrido ou assimétrico.

2.3 Eletrodo

Os eletrodos são componentes fundamentais em supercapacitores, servindo como locais de armazenamento de energia. Na interface entre o eletrodo e o eletrólito, os íons interagem com o material do eletrodo e são armazenados nos sítios ativos. A eficácia dos eletrodos é determinada por três características principais: porosidade, área superficial e condutividade. Essas propriedades influenciam diretamente a densidade de energia do supercapacitor, e sua otimização é essencial para obter dispositivos de alto desempenho utilizados em eletrônicos modernos, como laptops e telefones celulares [Yaseen et al., 2021].

A porosidade e a área superficial são características inter-relacionadas que desempenham um papel importante no armazenamento de íons. Uma alta porosidade aumenta a área superficial disponível, permitindo a formação de uma camada dupla de Helmholtz, onde mais íons podem ser armazenados, resultando em maior densidade de energia [Rezende et al., 2022]. No entanto, uma porosidade excessiva pode aumentar a resistência interna do eletrodo, prejudicando o desempenho do supercapacitor. Portanto, é essencial encontrar um equilíbrio entre a densidade de poros e a

acessibilidade dos íons ao material do eletrodo [Yaseen et al., 2021].

A condutividade do material do eletrodo é outro fator crítico que afeta a densidade de potência do supercapacitor. A alta condutividade reduz a resistência interna, permitindo que mais energia seja armazenada e liberada rapidamente [Li et al., 2023b]. Em resumo, os materiais de eletrodo ideais para supercapacitores devem combinar alta área superficial, porosidade adequada e alta condutividade para maximizar a densidade de energia e potência. A pesquisa contínua nesta área foca na otimização desses materiais para desenvolver supercapacitores mais eficientes e adequados às necessidades do mundo moderno [Yaseen et al., 2021; Nagarajarao et al., 2022; Santos et al., 2024].

2.3.1 Eletrodo EDLC

Os materiais recomendados para supercapacitores eletrostáticos de dupla camada são aqueles que permitem o armazenamento de cargas por meio de processos eletrostáticos, conhecidos como processos não farádicos. Esses materiais são selecionados principalmente por sua capacidade de formar a camada dupla de Helmholtz na interface entre o eletrodo e o eletrólito. A camada de Helmholtz, mais próxima do eletrodo, contém íons fortemente adsorvidos, enquanto a camada difusa se estende além, apresentando uma densidade de carga que diminui gradualmente. Essa estrutura é fundamental para a eficiência dos supercapacitores, permitindo a separação e o armazenamento de cargas de forma eficaz [dos Santos et al., 2023].

Fibra de Carbono

A Fibra de Carbono (FC) é estudada como material de eletrodo para supercapacitores devido à sua excelente condutividade elétrica, resistência mecânica e baixo custo de produção. No entanto, sua principal limitação é a baixa área de superfície específica em comparação com outros materiais de carbono, como carvões ativados, nanotubos de carbono (CNTs) e grafeno. Essa limitação reduz a capacidade de armazenamento de carga dos supercapacitores, uma vez que a interação entre os íons do eletrólito e a superfície do eletrodo são de extrema importância [Li et al., 2021b; Xu et al., 2021]. Para superar essa limitação, diversas abordagens são empregadas, como a ativação da superfície das fibras de carbono e a incorporação de materiais adicionais, como grafeno e óxidos metálicos e polímeros condutores para aumentar a área de superfície . A combinação de fibras de carbono com polímeros condutores, como a Anilina, tem mostrado resultados promissores, melhorando a capacitância específica e a estabilidade cíclica dos eletrodos [Li et al., 2021b; Khan et al., 2022].

2.3.2 Eletrodo pseudocapacitivo

Pseudocapacitores são materiais ativos que utilizam características faradaicas ou eletroquímicas para o armazenamento de energia. Essas reações são sensíveis ao potencial aplicado e aos ciclos de

carga e descarga, e podem comprometer a integridade estrutural dos dispositivos se os limites de tensão não forem respeitados ou em ciclos excessivos.

Para garantir um desempenho cada vez mais elevados, os materiais de pseudocapacitores devem oferecer estabilidade mecânica e térmica, além de reversibilidade nos processos de oxirredução.Entre os principais materiais empregados em pseudocapacitores, destacam-se: os óxidos metálicos de metais de transição, em razão de sua elevada capacitância específica e da capacidade de participar de múltiplas reações redox; os hexacianoferratos metálicos (cobre, níquel, cobalto e etc), cuja estrutura cristalina aberta favorece o transporte eficiente de íons, contribuindo para a estabilidade e seletividade dos processos eletroquímicos; os polímeros condutores, como a polianilina e o polipirrol, que apresentam boa condutividade elétrica, além de leveza e flexibilidade, características desejáveis para aplicações em dispositivos flexíveis; e os corantes orgânicos com atividade eletroquímica, que atuam como mediadores redox, facilitando a transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito, e contribuindo para o aumento da densidade de carga armazenada nos eletrodos. [Li et al., 2021b].

Polímeros condutores

A aplicação de polímeros condutores em supercapacitores tem sido amplamente investigada, pois esses materiais são promissores para a conversão e o armazenamento de energia. Sua estrutura molecular com ligações duplas conjugadas permite a condução elétrica e a ocorrência de reações eletroquímicas rápidas e reversíveis. Dentre os polímeros condutores mais utilizados estão o Polipirrol (PPy), Polianilina (PANI), Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), Politiofeno (PTh) e Poli(p-fenilenovinileno) (PPV). Esses materiais apresentam alta versatilidade, com propriedades ajustáveis por meio de dopagem química, o que permite que atuem tanto como isolantes quanto como condutores eficientes. Tais características os tornam adequados para uma ampla gama de aplicações eletroquímicas, incluindo supercapacitores [Khan et al., 2022; Li et al., 2023a; Zhang et al., 2024b].

Entre os diversos polímeros condutores, destacam-se a PANI e o PEDOT, que reúnem propriedades particularmente desejáveis para dispositivos de armazenamento de energia.

PANI

A polianilina (PANI) destaca-se entre os polímeros condutores por sua elevada condutividade elétrica e notável capacidade de dopagem, que viabilizam reações redox rápidas — essenciais para supercapacitores operando em altas taxas de carga e descarga. Sua estrutura química favorece a formação de nanofibras, ampliando a área superficial ativa e otimizando a transferência de cargas, o que resulta em um desempenho eletroquímico superior [Ahirrao et al., 2021; Yu et al., 2022; Vinodh et al., 2022].

O mecanismo de condução nos polímeros condutores baseia-se na formação de portadores de carga denominados *polarons* e *bipolarons*, os quais são gerados durante o processo de dopagem. No caso da polianilina (PANI), a dopagem ocorre por protonação com ácidos de Brønsted, que atuam como doadores de prótons (H^+). Esses prótons se ligam preferencialmente aos grupos imina (–C=N–) presentes na estrutura da cadeia polimérica, promovendo a formação de centros carregados positivamente. A partir disso, essas cargas passam a se movimentar ao longo da cadeia do polímero, permitindo a condução elétrica. Assim, a presença de um meio ácido não apenas induz a transição para a forma condutora da PANI (*emeraldina sal*), como também estabiliza os estados dopados eletricamente ativos.

A PANI apresenta três principais estados de oxidação que coexistem em equilíbrio e podem ser reversivelmente interconvertidos por processos eletroquímicos [Naskar et al., 2021; Roohi et al., 2024; Vinayak et al., 2024].:

1. Leucoesmeraldina (forma totalmente reduzida), composta apenas por unidades benzênicas ligadas por grupos amina;

2. Base esmeraldina (forma semicondutora), com razão 1:1 entre unidades benzênicas e quinonoides ligadas por aminas e iminas;

3. Pernigranilina (forma totalmente oxidada), predominando unidades quinonoides ligadas por iminas.

Além dessas, há a forma sal esmeraldina, resultante da protonação da base esmeraldina com ácidos fortes, que representa o estado condutor da PANI. Essa forma apresenta as melhores propriedades elétricas e é amplamente utilizada em sensores, atuadores, células solares e, sobretudo, supercapacitores [Roohi et al., 2024].

A polimerização da anilina pode ocorrer por via química ou eletroquímica. Na abordagem química, agentes oxidantes como o persulfato de amônio promovem a oxidação dos monômeros e a formação de radicais catiônicos, que se acoplam em posições orto e para do anel aromático. Já a eletropolimerização ocorre diretamente sobre a superfície do eletrodo, resultando em filmes poliméricos homogêneos e aderentes, altamente desejáveis para dispositivos eletroquímicos. Essa técnica permite maior controle sobre morfologia e espessura, além de favorecer a formação de estruturas nanofibrilares que ampliam a área ativa e melhoram a transferência de carga [Naskar et al., 2021; Roohi et al., 2024; Vinayak et al., 2024].

A escolha da PANI neste estudo justifica-se por seu elevado potencial como material ativo para eletrodos de supercapacitores, sobretudo quando combinada com outros polímeros condutores, como o PEDOT. Sua estrutura redox bem definida, aliada à capacidade de formar interfaces condutoras e à alta capacitância específica, proporciona desempenho superior em aplicações que exigem elevada

densidade de energia e potência. Estudos recentes indicam que a associação da PANI com outros materiais pode mitigar sua principal limitação — a degradação estrutural após múltiplos ciclos de carga e descarga —, favorecendo a formação de eletrodos híbridos com maior estabilidade eletroquímica, vida útil prolongada e desempenho capacitivo elevado[Naskar et al., 2021; Roohi et al., 2024; Vinayak et al., 2024].

PEDOT

O PEDOT (poli(3,4-etilenodioxitiofeno)) é amplamente explorado em aplicações eletrônicas e eletroquímicas devido à sua excelente condutividade elétrica, estabilidade térmica e química, além de sua transparência óptica quando dopado [Shown et al., 2015; Wieland et al., 2020; Vinayak et al., 2024]. Sua flexibilidade mecânica e elevada estabilidade tornam-no especialmente promissor para supercapacitores flexíveis de estado sólido. A deposição eletroquímica do PEDOT assegura bom contato elétrico com o eletrodo, resultando em baixa resistência e alta capacitância — características essenciais para a eficiência do dispositivo [Shown et al., 2015; Wieland et al., 2020; Vinayak et al., 2024].

Tradicionalmente, o PEDOT é sintetizado em solução como um complexo com poli(estireno sulfonato) (PSS), formando o PEDOT:PSS, o que facilita sua processabilidade e a formação de filmes finos. No entanto, a presença do PSS pode reduzir a condutividade do material e interferir no processo de dopagem/desdopagem, comprometendo o desempenho de dispositivos híbridos com outros polímeros condutores, como a PANI [Shown et al., 2015; Wieland et al., 2020; Vinayak et al., 2024].

Para contornar essas limitações, este trabalho adota a eletropolimerização direta do monômero EDOT, resultando na formação de PEDOT puro diretamente sobre o substrato, sem necessidade de PSS. Essa abordagem *in situ* permite controle preciso da espessura e morfologia do filme, garantindo maior adesão ao substrato e desempenho elétrico superior em comparação com filmes obtidos por métodos convencionais. A elevada condutividade e a estabilidade frente a ciclos de carga e descarga tornam o PEDOT sintetizado dessa forma especialmente adequado para supercapacitores [Shown et al., 2015; Wieland et al., 2020; Vinayak et al., 2024]

O mecanismo de condução no PEDOT baseia-se na conjugação de sua cadeia polimérica, que favorece a formação de pólarons e bipólarons durante o processo de dopagem. Esses defeitos criam lacunas de carga, permitindo a mobilidade dos portadores e, consequentemente, a condução elétrica ao longo do polímero, de modo análogo ao observado em semicondutores orgânicos [Shown et al., 2015; Wieland et al., 2020; Vinayak et al., 2024]

2.4 Eletrólito

Os eletrólitos são soluções iônicas condutivas que facilitam a dissolução do meio e possuem a propriedade de ionizar o soluto em determinados solventes comumente categorizados em orgânicos, líquidos iônicos, sólidos e aquosos [Hu and Lu, 2020; Ye et al., 2021]. A eficácia de um supercapacitor (SC) depende fortemente do tipo de material usado nos eletrodos e do eletrólito incorporado ao dispositivo. O eletrólito influencia três fatores essenciais para a performance: a resistência equivalente em série (ESR - *Equivalent Series Resistance*), a capacidade energética e a potência [Rezende et al., 2022; Rahmi and Zunita, 2024].

As soluções aquosas podem variar entre ácidas, neutras ou alcalinas, sendo (H_2SO_4) e KOH as opções mais usadas, pois apresentam uma notável condutividade iônica, baixa resistência e fácil permeabilidade através de microporos, características essenciais para dispositivos EDLCs e pseudocapacitores [Pazhamalai et al., 2019].

2.5 Tensão de Operação

A faixa de operação de tensão é um parâmetro que afeta desempenho e eficiência dos supercapacitores.

Nos EDLCs, o mecanismo de armazenamento de energia é predominantemente baseado na formação de uma dupla camada elétrica na interface entre o eletrodo e o eletrólito. A faixa de operação de tensão desses dispositivos é determinada pela estabilidade eletroquímica do eletrólito utilizado. A estabilidade do eletrólito define a janela de tensão segura na qual o supercapacitor pode operar sem decomposição do eletrólito [Wu et al., 2021; Guo et al., 2022; Huang et al., 2022].

Pseudocapacitores aproveitam reações faradaicas, pois a faixa de operação de tensão nesses dispositivos é influenciada pelo potencial no qual essas reações ocorrem. As reações faradaicas têm potenciais específicos e a escolha de materiais que permitem essas reações em uma faixa de tensão desejada otimiza o desempenho do supercapacitor [Lim et al., 2023].

Capítulo 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O Capítulo 3 apresenta o passo a passo dos procedimentos experimentais utilizados para obtenção dos resultados. A Seção 3.1 apresenta os materiais e equipamentos empregados neste trabalho. A Seção 3.2 descreve os procedimentos para a confecção dos eletrodos e o preparo dos revestimentos. A Seção 3.3 apresenta o preparo da solução eletrolítica. Por fim, a Seção 3.4 aborda a montagem do aparato experimental necessário para a realização da deposição eletroquímica.

3.1 Materiais utilizados

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) no BLoco D- sala 119 do CEFET/RJ. Todos os produtos químicos e materiais utilizados são de alta pureza e foram adquiridos junto à empresa *Sigma Aldrich*®. Para a realização dos experimentos descritos neste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais:

- Fibra de carbono;
- Anilina;
- EDOT;
- Ácido Sulfúrico;
- Água destilada.

Para as caracterizações e medidas os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Potenciostato IVIUM COMPACTSTAT;
- Espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)
- Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo - Field emission scanning electron microscopy (FESEM)
- Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

3.2 Construção do eletrodo de fibra de carbono

Neste estudo, optou-se pela utilização da fibra de carbono na construção de eletrodos, em virtude de suas propriedades que afetam diretamente o desempenho dos supercapacitores, como alta porosidade e condutividade elétrica. A elevada porosidade da fibra de carbono proporciona uma grande área de superfície específica, facilitando a adesão de materiais ativos e o transporte eficiente de íons, enquanto sua excelente condutividade elétrica permite uma rápida transferência de elétrons otimizando o desempenho eletroquímico. A fibra de carbono apresenta grande flexibilidade, capacidade de formar malhas e de fácil aderência aos revestimento, tornando-se altamente promissora para a fabricação de eletrodos. Suas características de leveza e compacidade a tornam especialmente atraente para a pesquisa de supercapacitores [Liu et al., 2020; Wang et al., 2021b; Zarshad et al., 2021].

A Figura 3.1 (a)-(d) apresenta o eletrodo de fibra de carbono, o qual foi confeccionado nas dimensões de 10 mm x 60 mm x 0.4 mm (L x C x A), conforme ilustrado nas Figuras 3.1 (b)-(d). As fibras de carbono foram cortadas e em seguida, limpas com água destilada para remover impurezas superficiais. Após a limpeza, as fibras foram secadas em estufa por 24 horas a 25°C, com o objetivo de garantir a remoção da umidade e preparar a superfície para a aplicação dos revestimentos. Uma área geométrica de aproximadamente 1 cm^2 foi delimitada para aplicação dos revestimentos, conforme mostrado nas Figuras 3.1 (a) e (b). Uma área correspondente a cinco sextos da superfície do eletrodo foi reservada para facilitar a conexão dos cabos elétricos do potenciostato e a manipulação do eletrodo, sem danificar a área revestida.

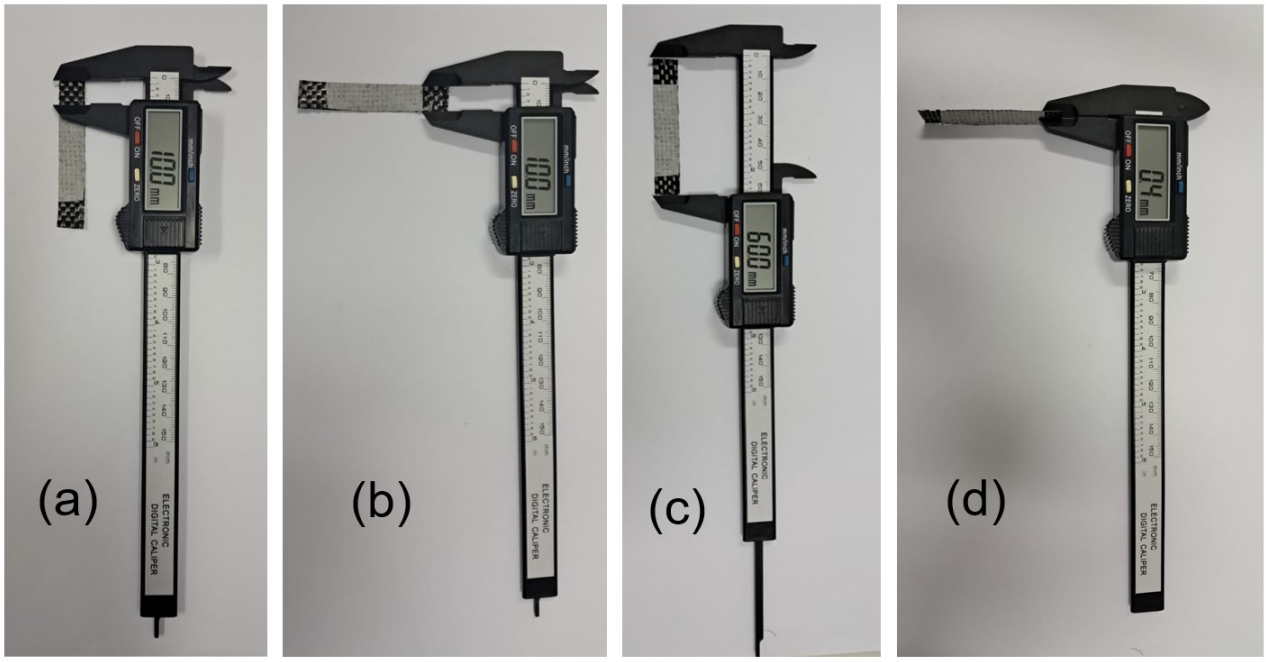


Figura 3.1: Medidas do eletrodo de fibra de carbono

A Figura 3.2 apresenta o eletrodo-base de fibra de carbono pronto para receber o revestimento.

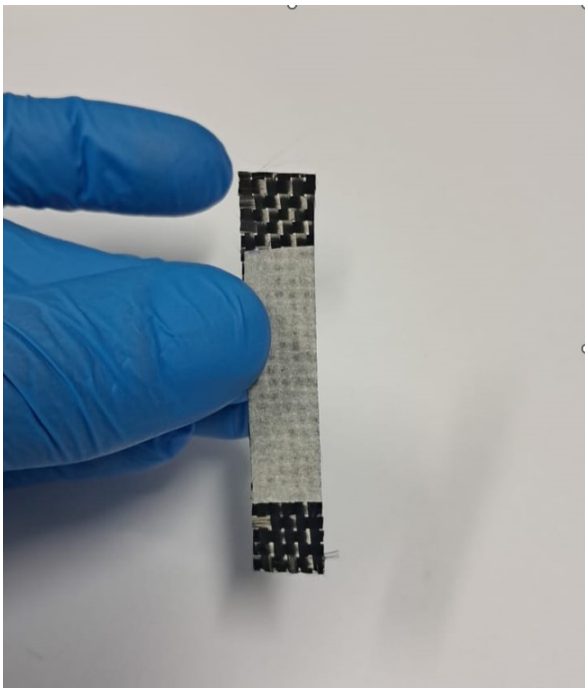


Figura 3.2: Eletrodo de fibra de carbono flexível

3.2.1 Preparo do Revestimento

Para a preparação do revestimento dos eletrodos, foi necessário calcular a quantidade exata de cada polímero condutor e a concentração de ácido sulfúrico, ambos na forma líquida. Para esse cálculo, utilizou-se a Equação 3.1.

$$M_{fra}(mol/L) = \frac{\mu_{rel}(ensaio)(g/mL) \times 1000}{100 \times P_{mol}(g/mol)} \tag{3.1}$$

Substituindo a Molaridade do frasco na Equação 3.2 , teremos o volume final necessário para solução.

$$V_f(mL) = \frac{M(mol/L) \times \ V_s(mL)}{M_{frasco}(mol/L)} \tag{3.2}$$

Onde:

- M_{fra}: Molaridade do frasco: concentração de matéria de uma determinada solução (mol/L);
- μ_{rel}: Densidade relativa: razão entre massas e o volume (g/mL);
- Ensaio: grau de pureza do elemento (%);
- P_{mol} = peso molecular: soma das massas atômicas dos elementos que compõem uma molécula (g/mol);

- M = Molaridade: concentração de solução desejada (mol/L);
- M_{frasco} = Molaridade do frasco (mol/L);
- V_s: volume de solvente (mL);
- V_f: volume final de solução química (mL);

Para a confecção dos revestimentos à base de polímeros condutores, a solução foi preparada pela combinação do polímero com ácido sulfúrico (na proporção de um mol), diluída em 50 mL de água destilada. Em seguida, a solução foi submetida à ação de um banho ultrassônico (UltraCleaner 1400) por 30 minutos, conforme ilustrado na Fig. 3.3. Essa etapa teve como objetivo promover a homogeneização completa da solução e a dispersão eficiente dos monômeros, assegurando uma mistura uniforme e adequada para o processo de deposição eletroquímica subsequente.

Não foi realizada a destilação dos monômeros antes de sua utilização. A anilina, com 98% de pureza, foi empregada diretamente, sem qualquer pré-tratamento adicional. A anilina foi armazenada em um frasco hermeticamente fechado, em local bem ventilado, protegido da luz direta e de fontes de calor, a fim de evitar sua oxidação. Em relação ao PEDOT, foi utilizado material com 97% de pureza, também armazenado em recipiente adequado e bem fechado, sob condições controladas, para garantir a integridade do material antes da utilização no processo de fabricação dos eletrodos.



Figura 3.3: Misturadora de ultrassom - UltraCleaner 1400

As concentrações utilizadas na confecção dos seis eletrodos analisados, estão detalhadas na Tabela 3.1. As concentrações de anilina e PEDOT utilizadas para os diferentes eletrodos foram escolhidas com base em estudos anteriores sobre polímeros condutores e suas propriedades eletroquímicas [Babu et al., 2018; Khan et al., 2022]. A anilina foi utilizada a uma concentração de 0,05 M, que é considerada ideal para obter uma boa taxa de polimerização e condutividade do polímero PANI. Para o PEDOT, foram testadas concentrações variando de 0,01 M a 0,03 M, a fim de avaliar o

impacto da quantidade de PEDOT sobre a condutividade elétrica e o desempenho geral do eletrodo em termos de capacitância e estabilidade

Tabela 3.1: Concentrações usadas na montagem dos seis eletrodos. No caso do H_2SO_4 a mesma concentração de 1M foi usada para todos os eletrodos.

Eletrodo	Nomemclaturas	Anilina (M)	Edot (M)
Eletrodo 1	SREVES	0	0
Eletrodo 2	PEDOT	0	0,01
Eletrodo 3	PANI	0,05	0
Eletrodo 4	PANI-PEDOT1	0,05	0,01
Eletrodo 5	PANI-PEDOT2	0,05	0,02
Eletrodo 6	PANI-PEDOT3	0,05	0,03

As nomenclaturas dos eletrodos utilizados neste estudo são mostradas na Tabela 3.1, facilitando sua identificação e referência ao longo do trabalho. No total, foram confeccionados oito eletrodos, cada um com concentrações distintas de PANI e PEDOT. O eletrodo 1, que não possui revestimento, é denominado SREVES. O eletrodo 2, revestido com 0,01M de PEDOT, é chamado de eletrodo PEDOT. Já o eletrodo 3, revestido com 0,05M de PANI

Os eletrodos 4 a 6 possuem revestimentos combinados de PANI e PEDOT em diferentes proporções. O eletrodo 4, contendo 0,05M de PANI e 0,01M de PEDOT, é denominado PANI-PEDOT1. O eletrodo 5, com 0,05M de PANI e 0,02M de PEDOT, recebe o nome de PANI-PEDOT2. O eletrodo 6, revestido com 0,05M de PANI e 0,03M de PEDOT, é identificado como PANI-PEDOT3.

3.3 Preparo do Eletrólito

O uso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) como eletrólito em supercapacitores de fibra de carbono é amplamente justificado por sua alta condutividade iônica e capacidade de aumentar a capacitância específica. Isso ocorre porque os íons de hidrogênio (H^+), que penetram na estrutura porosa da fibra de carbono, formam uma dupla camada eficiente [Pathak et al., 2024]. Para o preparo do eletrólito, inicialmente, foram determinados o volume, em mililitros (mL), de cada componente, como descrito na Tabela 3.2, para a concentração 1M H_2SO_4:

Tabela 3.2: Concentrações dos materiais usados no preparo do eletrólito.

Especificações	Anilina	Edot	Ácido Sulfúrico
Densidade (g/mL)	0,98	1,33	1,8
Pureza "Assay" (%)	98	97	95
Peso molar	93,13	142,18	98,08
Mol. do frasco (mol/L)	10,91	129,07	17,43
molaridade (mol/L)	0,05	0,01	1
Volume_s (mL)	50	50	50
Volume_f (mL)	0,229	0,55	2,86

Em seguida, é colocada a solução no béquer com capacidade para 100 mL. Próxima etapa é diluí-lo utilizando o aparelho de ultrassom, como foi feito para elaboração dos revestimentos.



(a) (b) (c)

Figura 3.4: (a) Frasco de Edot (b) Frasco de Anilina (c) Frasco de Ácido Sulfúrico

3.4 Montagem de Aparato Experimental

3.4.1 Meia célula

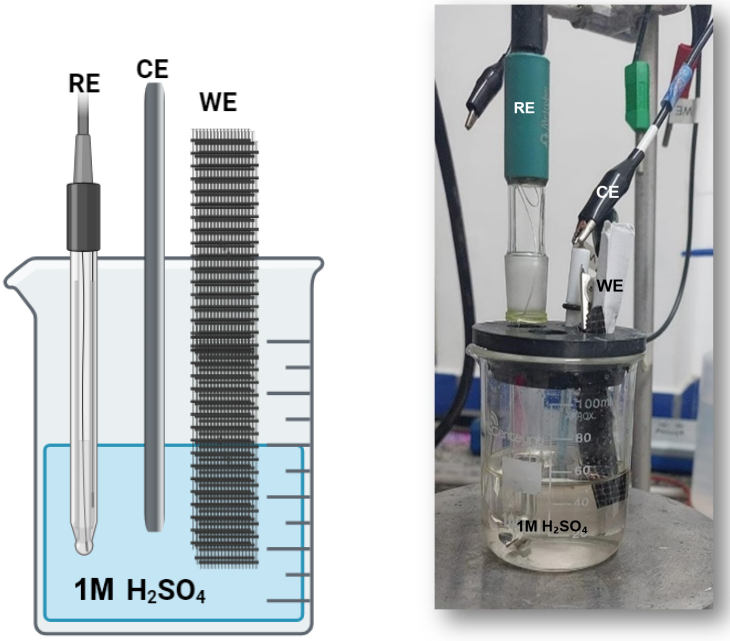
O aparato experimental foi montado utilizando a configuração clássica de três eletrodos, também conhecida como meia célula, composta por: o Eletrodo de Trabalho (WE), o Eletrodo de Referência (RE) e o Contra-Eletrodo (CE). Essa configuração é amplamente empregada em estudos eletroquímicos devido à sua capacidade de fornecer análises detalhadas e precisas do material em estudo, com controle rigoroso do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Esse controle é essencial para a realização de técnicas eletroquímicas , como voltametria cíclica e carga-descarga galvanostática, garantindo alta reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados. Além disso, o controle preciso do potencial é fundamental para investigar reações eletroquímicas sob diferentes condições experimen-

tais, bem como para otimizar processos de carga e descarga em dispositivos de armazenamento de energia [Ferreira et al., 2023; Shah and Aziz, 2024].

O WE é o componente central do sistema, responsável por permitir a interação direta com o material investigado e a avaliação de suas propriedades eletroquímicas. O RE fornece um potencial constante e bem definido, servindo como ponto de comparação para os processos eletroquímicos analisados e garantindo a precisão do potencial aplicado. Por fim, o contra-eletrodo CE completa o circuito eletroquímico, assegurando que a corrente fluindo pelo sistema não interfira nas medições realizadas no eletrodo de trabalho. A combinação desses três componentes permite a obtenção de dados eletroquímicos confiáveis e de alta precisão, essenciais para a caracterização detalhada dos materiais investigados. Essa abordagem possibilita a avaliação da resposta eletroquímica dos materiais sob diferentes condições experimentais, contribuindo para a compreensão dos mecanismos de armazenamento de carga e para a otimização do desempenho dos dispositivos estudados [Ferreira et al., 2023; Shah and Aziz, 2024].

Além disso, a configuração de três eletrodos (meia-célula) é uma ferramenta valiosa para a triagem e o desenvolvimento de novos materiais. Com essa montagem, é possível avaliar de forma rápida e eficiente a viabilidade e o desempenho de diferentes compostos, ajustando a composição e a estrutura do material utilizado como eletrodo de trabalho. Essa flexibilidade acelera o processo de inovação e facilita a descoberta de materiais com propriedades eletroquímicas superiores [Shah and Aziz, 2024; Ferreira et al., 2023].

Neste trabalho, a técnica de meia-célula foi empregada tanto para o processo de eletropolimerização quanto para as análises eletroquímicas que serão detalhadas nas próximas seções. Ressalta-se que os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo foram cuidadosamente submersos no eletrólito de H_2SO_4, de modo que a altura de imersão correspondesse exatamente à área revestida com os polímeros condutores, ou seja, uma área geométrica de aproximadamente 1 cm^2.Essa configuração garantiu que as reações eletroquímicas ocorressem de forma controlada, permitindo a obtenção de dados precisos e reprodutíveis.



(a) (b)

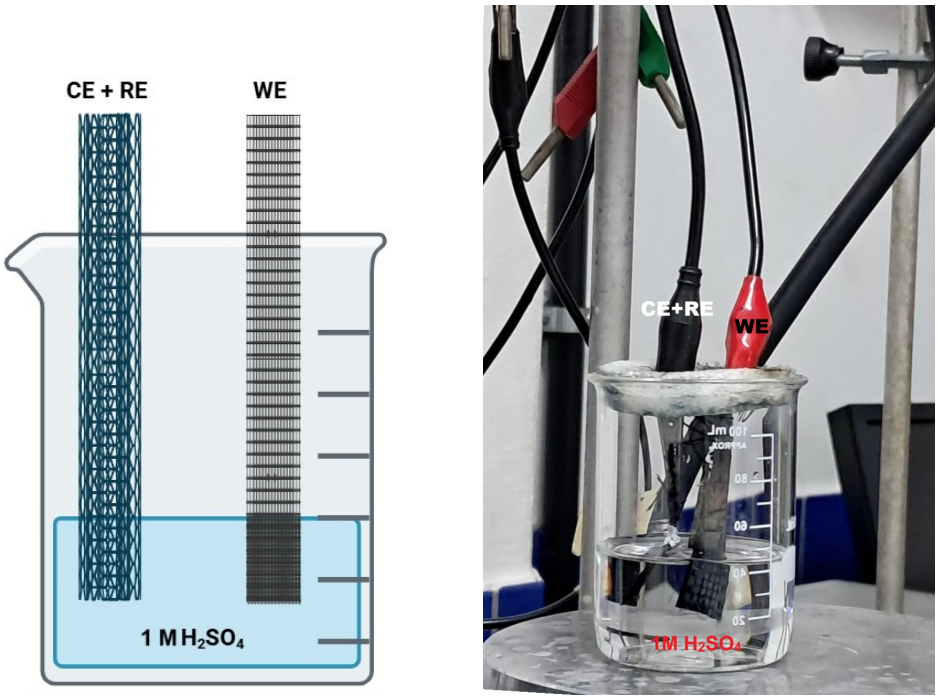
Figura 3.5: (a) Ilustração do sistema a três eletrodos: RE -Eletrodo de Referência; CE - Contra Eletrodo; WE - Eletrodo de Trabalho (b) Aplicação do sistema a três eletrodos para ativação eletroquímica

3.4.2 Célula completa

A configuração a dois eletrodos, conhecida como célula completa, consiste na imersão parcial de dois eletrodos no eletrólito, onde um deles é conectado como eletrodo de trabalho e o outro atua simultaneamente como eletrodo de referência e contra-eletrodo. Essa configuração possibilita a avaliação das propriedades dos eletrodos em condições controladas e mais próximas das reais, diferentemente do ensaio em meia-célula, que oferece um ambiente mais quase ideal. Dessa forma, a abordagem em célula completa é para simular e compreender o comportamento do dispositivo sob condições operacionais realistas, semelhantes às encontradas em aplicações práticas. Nessa configuração, é possível observar a interação direta entre os dois eletrodos durante os processos de carga e descarga, bem como a influência mútua que exercem entre si [Liu et al., 2024; Roohi et al., 2024].

Esse método de teste é essencial para avaliar o desempenho global do dispositivo, considerando parâmetros críticos como capacidade específica, densidade de energia e densidade de potência. Além disso, a caracterização em célula completa permite investigar o comportamento eletroquímico sob diferentes condições operacionais, como variações na concentração do eletrólito e corrente aplicada. Esses testes são fundamentais para identificar possíveis limitações e áreas de melhoria nos materiais e no design dos eletrodos, bem como para otimizar o desempenho do dispositivo visando aplicações

comerciais. Assim, essa abordagem representa um passo crucial na transição do desenvolvimento laboratorial para a produção em escala industrial, garantindo que os dispositivos desenvolvidos sejam não apenas eficientes, mas também robustos e confiáveis em condições reais de uso [Liu et al., 2024; Roohi et al., 2024].



(a) (b)

Figura 3.6: (a) Ilustração do sistema a dois eletrodos (b) Aplicação do sistema a dois eletrodos para análises eletroquímicas

3.5 Deposição eletroquímica

Neste estudo, a deposição dos revestimentos nos eletrodos foi realizada por meio da técnica de eletropolimerização, empregada na síntese de filmes poliméricos sobre superfícies condutoras. A eletropolimerização tem se destacado como um método versátil e eficiente na preparação de eletrodos, utilizando procedimentos eletroquímicos para sintetizar filmes ou estruturas poliméricas contínuas diretamente sobre substratos condutores. Embora existam diversas técnicas para a preparação de eletrodos, como a eletrofiação, a deposição física de vapor, a deposição química de vapor e a deposição de camada atômica, a eletropolimerização diferencia-se pelo seu elevado grau de controle dos parâmetros operacionais, possibilitando a modulação precisa de propriedades como espessura, porosidade, tamanho dos poros, morfologia e características químicas do polímero formado [Lin et al., 2024; Santos et al., 2024; Forouzandeh et al., 2022].

A eletropolimerização consiste na aplicação de potenciais controlados em soluções contendo monômeros específicos, sendo que, no presente caso, os monômeros escolhidos foram o EDOT (3,4-

etilenodioxitiofeno) e a anilina. Durante o processo, os monômeros sofrem oxidação ou redução eletroquímica, resultando na formação de filmes poliméricos diretamente sobre o eletrodo. Dependendo das características intrínsecas dos monômeros, esses filmes podem apresentar propriedades condutoras ou isolantes, o que possibilita o ajuste das propriedades eletroquímicas do eletrodo de acordo com a aplicação desejada[Lin et al., 2024; Santos et al., 2024; Forouzandeh et al., 2022].

Para evitar a ocorrência de polimerização química espontânea, especialmente em soluções contendo anilina ou EDOT, os monômeros foram armazenados sob refrigeração, a 4°C, em recipientes hermeticamente fechados e protegidos da luz. Essa medida visa preservar a concentração dos monômeros e impedir a formação de oligômeros, isto é, pequenas cadeias moleculares que se formam por reações químicas indesejadas antes do início do processo eletroquímico. A presença de oligômeros pode comprometer a uniformidade e aderência do filme polimérico ao eletrodo, afetando diretamente o desempenho do dispositivo.

No decorrer do processo, um potencial é aplicado ao eletrodo imerso em uma solução eletrolítica, induzindo o fluxo de elétrons e íons que, por sua vez, excitam as moléculas de monômero presentes na interface eletrodo/solução. As moléculas excitadas passam por reações de oxidação-redução, formando íons positivos ou estados excitados que reagem com outras moléculas de monômero, promovendo a polimerização progressiva na superfície do eletrodo. Esse crescimento gradual culmina na formação de um filme polimérico contínuo, cuja uniformidade é essencial para assegurar um desempenho consistente em dispositivos eletroquímicos [Lin et al., 2024; Santos et al., 2024; Forouzandeh et al., 2022].

Um dos grandes atrativos dessa técnica reside na possibilidade de controlar com precisão os parâmetros da reação – tempo de reação, potencial aplicado, densidade de corrente e composição da solução eletrolítica – sem a necessidade de equipamentos onerosos ou procedimentos excessivamente complexos, o que contribui para a redução dos custos de preparação dos eletrodos. Tal controle permite a obtenção de filmes com propriedades físicas e químicas ajustadas às demandas específicas das aplicações pretendidas, ampliando as possibilidades de uso da eletropolimerização na criação de camadas protetoras, na formação de interfaces entre eletrodos e separadores, e na modificação de coletores de corrente [Lin et al., 2024; Santos et al., 2024; Forouzandeh et al., 2022; Ozdemir et al., 2020].

Embora o poli(4-estirenosulfonato) (PSS) seja frequentemente utilizado para melhorar a solubilidade de monômeros, como o EDOT, devido à sua elevada solubilidade em água e capacidade de formar uma dispersão estável, no presente estudo optou-se por não utilizá-lo. Em vez disso, utilizou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) como eletrólito, que facilita a dissolução dos monômeros anilina e EDOT. O (H_2SO_4), além de atuar como meio condutor durante o processo de eletropolimerização, assegura a manutenção da solubilidade dos monômeros, favorecendo a formação de filmes poliméri-

cos finos e bem aderidos ao eletrodo [Elschner et al., 2010; Pathak et al., 2024].

A eletropolimerização foi conduzida através de 10 ciclos de deposição, o número considerado adequado para estabilizar o sistema e indicar que as reações superficiais ocorreram de forma satisfatória. A taxa de varredura constante foi fixada em 100 mV/s, escolhida por sua adequação à solução eletrolítica de H_2SO_4 utilizada, proporcionando um equilíbrio eficiente entre a velocidade das reações eletroquímicas na superfície do eletrodo e a eficácia do processo de polimerização [Babu et al., 2018]. A janela de potencial aplicada foi de -0,2 a 1,2 V, intervalo no qual as reações de oxidação dos monômeros anilina e EDOT são favorecidas, promovendo a formação dos respectivos filmes poliméricos sobre a superfície do eletrodo. O limite inferior de -0,2 V evita reações de redução indesejadas, como a redução do eletrólito, enquanto o limite superior de 1,2 V é suficiente para garantir a oxidação eficiente dos monômeros sem provocar degradação do meio eletrolítico O processo de eletropolimerização foi realizado com auxilio do potencióstato IVIUM COMPACTSTAT, configurado no modo de três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e contra-eletrodo (CE), como pode ser visto na Figura 3.7.

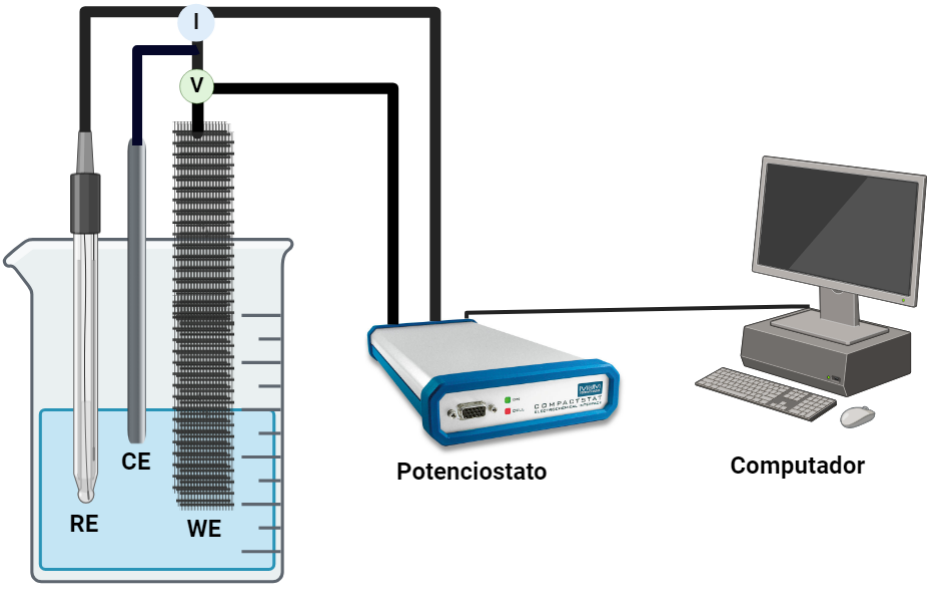


Figura 3.7: Topologia com três eletrodos composto por um eletrodo de trabalho (WE), um eletrodo de referência (RE) e um contra-eletrodo (CE). Potenciostato IVIUM COMPACTSTAT utilizado nos processos de deposição e na caracterização eletroquímica

Capítulo 4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

O Capítulo 4 apresenta os métodos de caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica empregados neste trabalho para a análise das propriedades dos eletrodos. A Seção 4.1 aborda os testes eletroquímicos realizados para avaliar o desempenho dos eletrodos em termos de capacidade de armazenamento de carga, eficiência e estabilidade ciclável. Já a Seção 4.2 detalha as técnicas utilizadas para investigar a morfologia, a composição química e a aderência dos materiais depositados.

No contexto dos supercapacitores, essas caracterizações são fundamentais para compreender a relação entre a estrutura dos materiais e suas propriedades eletroquímicas, permitindo otimizar o desempenho e a durabilidade dos dispositivos [Lv et al., 2020].

4.1 Caracterizações Eletroquímicas

A avaliação eletroquímica foi conduzida em duas configurações experimentais: meia célula (três eletrodos) e célula completa (dois eletrodos, configuração assimétrica). Essa abordagem permitiu analisar tanto as propriedades intrínsecas dos eletrodos quanto o desempenho do dispositivo em condições mais próximas da aplicação real.

A configuração de três eletrodos foi utilizada para investigar as propriedades eletroquímicas individuais dos eletrodos, empregando as seguintes técnicas:

- Voltametria Cíclica (CV) – avaliou o comportamento eletroquímico dos materiais, determinando a reversibilidade das reações redox. Diferentes taxas de varredura foram utilizadas para analisar a resposta dos eletrodos em diferentes regimes de carga e descarga.
- Carga e Descarga Galvanostática (CDG) – quantificou a capacidade de armazenamento de energia e a estabilidade dos eletrodos sob sucessivos ciclos de carga e descarga.
- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) – investigou a resistência da solução e a resistência de transferência de carga.

Para avaliar o desempenho do supercapacitor em uma configuração mais próxima da aplicação prática, os eletrodos foram testados em uma célula completa assimétrica. Nessa configuração, foram determinados os seguintes parâmetros:

- Capacitância específica – medida para verificar a capacidade do dispositivo de armazenar carga elétrica.

- Densidade de energia vs. densidade de potência (Gráfico de Ragone) – utilizado para avaliar o desempenho energético do dispositivo e compará-lo com outras tecnologias de armazenamento de energia.

4.1.1 Voltametria cíclica - CV

A voltametria cíclica é uma técnica fundamental utilizada para investigar os fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de revestimento. Esta técnica permite a análise das reações redox (redução e oxidação) e a avaliação da estabilidade do sistema em um intervalo de potencial específico, sendo eficaz para examinar a estabilidade do material em diferentes estados de redox e para determinar a eficiência da deposição de revestimento [Samyn, 2020; Baig et al., 2021].

Neste trabalho, o teste de CV é baseado em uma configuração três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho é o ponto focal, onde ocorrem as reações eletroquímicas de interesse. Um potencial elétrico variável é aplicado ao eletrodo de trabalho, sendo varrido linearmente com o tempo em uma direção (anódica ou catódica) e, em seguida, revertido para a direção oposta. Durante essa varredura, a corrente resultante é medida. As reações redox que ocorrem na interface entre o eletrodo de trabalho e a solução eletrolítica geram picos de corrente característicos em função do potencial aplicado. A análise dos voltamogramas cíclicos, que são as curvas de corrente versus potencial, permite obter informações detalhadas sobre as reações, a reversibilidade dos processos eletroquímicos e a concentração dos analito presente na solução [Baig et al., 2021; Shah and Aziz, 2024].

A interpretação dos resultados obtidos por voltametria cíclica (CV) é fundamental para compreender os mecanismos de reação e otimizar o desempenho dos materiais. Em sistemas que apresentam reações reversíveis, os picos de corrente de oxidação e redução surgem de forma aproximadamente simétrica em relação ao potencial aplicado, indicando a reversibilidade dos processos eletroquímicos. Por outro lado, em sistemas com reações irreversíveis e *quasi-reversível*, observa-se a falta de simetria nas curvas de voltametria associado à diferença na transferência eletrônica.[Baig et al., 2021; Ferreira et al., 2023; Shah and Aziz, 2024].

A análise dos picos de oxidação e redução permite verificar a efetividade da deposição do revestimento na superfície do eletrodo. Além disso, a comparação entre deposições realizadas sob diferentes condições ou concentrações fornece informações valiosas sobre a influência de variáveis experimentais, como a concentração das soluções eletrolíticas, a temperatura e o tempo de deposição. Esses dados são importantes para aplicações que requerem alta precisão e desempenho, como

em dispositivos de armazenamento de energia [Baig et al., 2021; Ferreira et al., 2023; Shah and Aziz, 2024].

A figura 4.1 mostra um capacitor ideal quando submetido à analise de voltametria cíclica, onde permite a observação de um gráfico retangular em seu voltamograma, demonstrando a constância da corrente elétrica (i) e a sua linearidade, conforme demonstra o trajeto (a). O trajeto (b) representa os supercapacitores de dupla camada, sendo possível observar variações na corrente ao longo do aumento da tensão, porém ainda existem semelhanças com o gráfico do trajeto (a), demonstrando comportamento eletrostático. Os trajetos descritos na figura (c) podem ser traduzidos pelos picos de oxidação e redução química bem definidos e uma variação muito grande da corrente, caracterizando a pseudocapacitância.

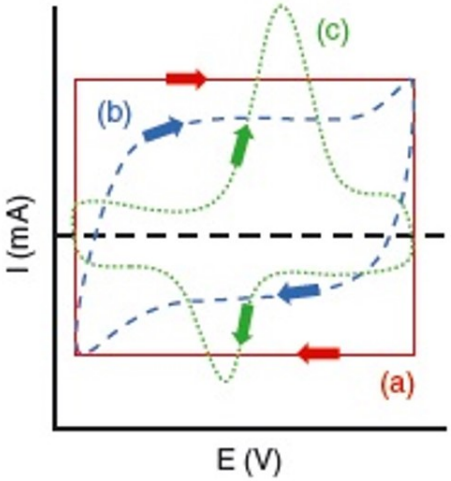


Figura 4.1: Curvas de voltametria cíclica do (a) capacitor ideal, (b) supercapacitor de dupla camada e (c) pseudocapacitor.

4.1.2 Carga e descarga galvanostática - CDG

A técnica de caracterização CDG é o processo que envolve a aplicação de uma corrente constante ao dispositivo para carregá-lo e, em seguida, descarregá-lo, enquanto a variação da tensão é monitorada ao longo do tempo. Durante a fase de carga, a corrente é aplicada ao dispositivo, provocando um aumento da tensão até que um valor pré-determinado seja alcançado. Na fase de descarga, a corrente é invertida, permitindo que o dispositivo libere a energia armazenada. Se o dispositivo apresentar um comportamento capacitivo ideal, a tensão durante a descarga diminui de forma linear. Para supercapacitores, a linearidade das curvas de carga e descarga indica um comportamento capacitivo ideal. No entanto, para supercapacitores que empregam diferentes mecanismos de armazenamento de carga, como pseudocapacitores e sistemas híbridos, a resposta pode ser não linear. Esse desvio da linearidade é frequentemente observado em dispositivos onde mecanismos farádicos estão envolvidos. [Baig et al., 2021; Ferreira et al., 2023; Shah and Aziz, 2024].

Os testes de CDG permitem calcular a carga acumulada nos supercapacitores e determinar a sua capacitância específica a partir das curvas de carga e descarga. Eles também avaliam a densidade de energia, que indica a capacidade total de armazenamento, e a densidade de potência, que mede a taxa de entrega de energia. A CDG permite visualizar as perdas associadas aos eletrodos e ao sistema de medição, tais como a resistência série equivalente (R_{ESR}), que inclui a resistência do eletrólito, cabos e eletrodo e a resistência distribuída equivalente (R_{EDR}), que refere-se à resistência dos íons em acessar os poros do eletrodo. Uma queda súbita de tensão no início da descarga reflete perdas de energia interna, impactando a eficiência do dispositivo. Através de ciclos repetidos de carga e descarga, é possível monitorar esses aspectos e identificar a capacidade de taxa sob diferentes condições de carga/descarga [Baig et al., 2021; Ferreira et al., 2023; Shah and Aziz, 2024].

Em supercapacitores, a avaliação da estabilidade cíclica e da capacidade de manter o desempenho ao longo do tempo serve para determinar a durabilidade e a vida útil do dispositivo, pois sob altas densidades de corrente, os processos faradaicos podem ser limitados pelo tempo insuficiente para o transporte de íons, o que resulta em curvas de descarga mais lineares, mesmo em dispositivos que normalmente apresentariam comportamentos não lineares [Baig et al., 2021; Ferreira et al., 2023; Shah and Aziz, 2024].

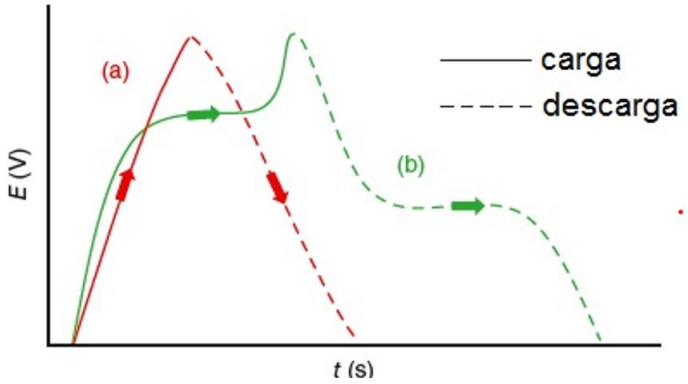


Figura 4.2: Curvas de carga e descarga de supercapacitores: (a) EDLC e (b) pseudocapacitor

A Figura 4.2 ilustra o comportamento de supercapacitores durante os processos de carga e descarga, evidenciando que a tensão elétrica se inicia em 0 V, aumentando progressivamente até o carregamento completo, seguido por sua redução até o descarregamento total. As curvas (a) e (b) representam a variação de tensão (V) em função do tempo (s), sendo que a curva (a) refere-se ao carregamento (linha contínua) e a curva (b) ao descarregamento (linha tracejada), para supercapacitores do tipo EDLC e pseudocapacitor, respectivamente.

A análise dessas curvas permite observar os fenômenos eletrostáticos e eletroquímicos predominantes, possibilitando a identificação do tipo de supercapacitor analisado. Supercapacitores do tipo EDLC, baseados em mecanismos puramente eletrostáticos, apresentam comportamento linear típico (curva a), enquanto os pseudocapacitores, que operam por meio de reações eletroquímicas

superficiais, demonstram um perfil não linear e mais inclinado (curva b).

Os perfis de carga e descarga de EDLCs e pseudocapacitores diferem substancialmente em função dos distintos mecanismos de armazenamento de energia. Nos EDLCs, a acumulação de carga ocorre pela adsorção eletrostática de íons na interface eletrodo/eletrólito, sem a ocorrência de reações químicas, o que resulta em curvas simétricas e aproximadamente triangulares. Tal linearidade reflete a relação constante entre corrente aplicada e variação de tensão, característica de um comportamento capacitivo ideal. Por outro lado, os pseudocapacitores armazenam energia por meio de processos faradaicos rápidos, envolvendo reações redox superficiais. Esse mecanismo gera curvas de carga e descarga com trechos de inclinação variável, evidenciando a dependência da resposta eletroquímica em relação ao potencial aplicado. Trechos de não linearidade são observados nas curvas nos potenciais onde as reações eletroquímicas ocorrem. Embora essa característica proporcione maior densidade de energia em comparação aos EDLCs, pode comprometer a estabilidade ciclíca em longo prazo. Supercapacitores híbridos, por sua vez, podem apresentar ambos os comportamentos em uma mesma curva de carga e descarga.

Adicionalmente, com o aumento do número de ciclos de carga e descarga, observa-se uma degradação gradual do desempenho, representada pela transição do perfil inicialmente linear para um formato exponencial. Esse comportamento está relacionado ao aumento da resistência interna do eletrodo, o que compromete a potência e a capacidade do supercapacitor ao longo do tempo.

4.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é uma técnica fundamental na caracterização de sistemas eletroquímicos, sendo amplamente utilizada na análise de dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores e baterias, bem como em sistemas de corrosão e sensores eletroquímicos [Magar et al., 2021]. A técnica permite investigar a resistência, a capacitância e a difusão de cargas em interfaces eletrodo-eletrólito, fornecendo informações cruciais sobre os processos eletroquímicos que ocorrem nos dispositivos estudados [Ferreira et al., 2023; Shah and Aziz, 2024]. A EIS reside na aplicação de um sinal de tensão ou corrente alternada (AC) de pequena amplitude e frequência variável sobre o sistema em estudo. Esse sinal AC é usado para sondar a resposta do sistema em diferentes frequências, desde frações de mili-hertz até mega-hertz, permitindo a análise detalhada de processos como difusão de íons, transferência de carga e reações redox [Ferreira et al., 2023; Shah and Aziz, 2024].

Na prática, durante uma medição típica de EIS, o sistema eletroquímico é submetido a um sinal de corrente alternada (AC) de pequena amplitude, enquanto a resposta em termos de impedância é registrada. Essa resposta é então representada graficamente em dois formatos principais: o Diagrama de Nyquist e o Diagrama de Bode. No Diagrama de Nyquist, são plotados diversos valores de

impedância medidos em múltiplas frequências, com a parte real da impedância no eixo x e a parte imaginária no eixo y. Este gráfico fornece uma representação visual das características de resistência e capacitância do sistema (Figura 4.4 (a)). Os semicírculos observados em altas frequências estão associados a processos redox farádicos, e o diâmetro do semicírculo é inversamente proporcional à resistência de carga da interface eletrodo/eletrólito. Em baixas frequências, as linhas retas podem indicar a presença de processos de difusão, como o efeito Warburg, que descreve o transporte de íons no eletrólito.

O Diagrama de Bode, por sua vez, mostra a magnitude da impedância (ou módulo) e o ângulo de fase em função da frequência do sinal AC aplicado, permitindo uma análise detalhada da resposta do sistema ao longo da faixa de frequências. A magnitude da impedância está geralmente associada à resistência do sistema, enquanto o ângulo de fase fornece informações sobre a capacitância e a cinética de transferência de carga. Juntos, os gráficos de Nyquist e Bode permitem a extração de parâmetros importantes, como a resistência da solução (Rs), a resistência de carga (Rct) e a capacitância da camada dupla (Cdl), essenciais para avaliar o desempenho eletroquímico do sistema.

Esses diagramas podem ser modelados utilizando o circuito de Randles, que é um modelo padrão em EIS. O circuito de Randles inclui a resistência da solução (Rs), a resistência de carga (Rct), a capacitância da camada dupla (Cdl) e a impedância de Warburg (Zw), que descreve a difusão de íons. A análise desses parâmetros é fundamental para compreender a eficiência da interface eletrodo-eletrólito e a cinética das reações de transferência de carga no sistema [Ferreira et al., 2023; Shah and Aziz, 2024].

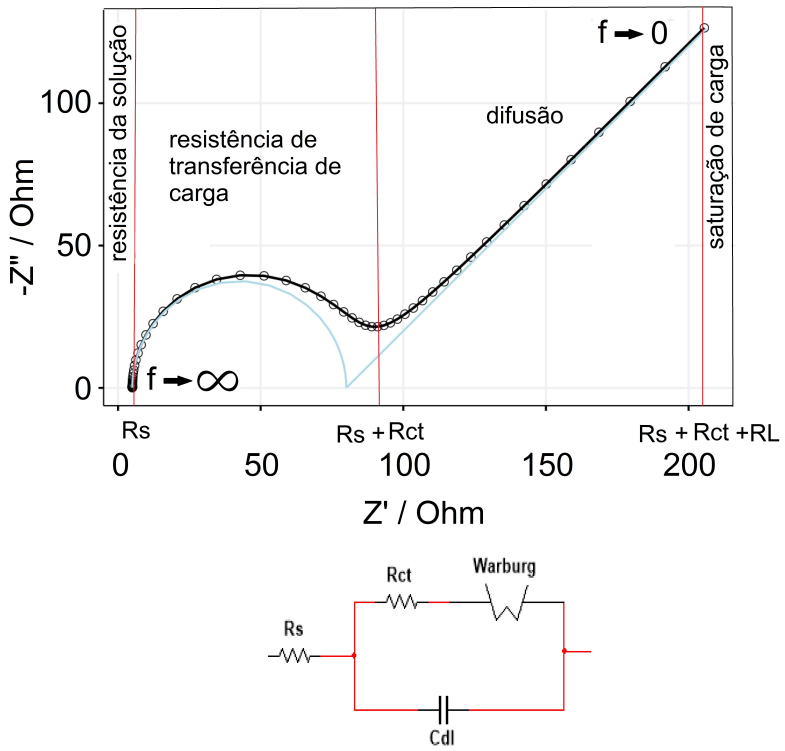


Figura 4.3: (a) Diagrama de Nyquist: resposta idealizada no plano de impedância; (b) Circuito do tipo Randles complexa. [Samyn, 2020]

Na Figura 4.4 são apresentados o diagrama de Nyquist e o circuito de Randles, ambos aplicados a eletrodos com superfície porosa, que são os tipos de eletrodos investigados neste estudo. No diagrama (a) e no circuito (b), é possível identificar três elementos principais: a resistência da solução (Rs), observada em altas frequências, a impedância da interface entre o eletrodo e o eletrólito (Rct), associada a frequências intermediárias, e a impedância proveniente dos poros do eletrodo (Zw), observada em baixas frequências. Além disso, a capacitância de dupla camada (Cdl) é um componente relevante que representa a capacidade de armazenar carga na interface eletrodo/eletrólito e pode ser observada como um elemento capacitivo no circuito de Randles. A porosidade do eletrodo aumenta a resistência à passagem de íons da solução, especialmente durante o processo de difusão, o que é refletido pela linha com uma inclinação de 45º na região 3 do diagrama (a). Esse comportamento está relacionado ao efeito Warburg, que descreve a difusão de íons nos poros do eletrodo, evidenciando as dificuldades associadas à mobilidade iônica no material poroso.

Na Figura 4.4 são mostrados o diagrama de Nyquist, e o circuito de Randles, ambos aplicados a eletrodos com superfície porosa, que são os tipos de eletrodos estudados neste trabalho. No diagrama (a) e no circuito (b), podemos identificar três elementos principais: a resistência da solução (nº 1) em alta frequência, a impedância da interface entre o eletrodo e o eletrólito (nº 2) em frequências intermediárias, e a impedância dos poros do eletrodo em baixa frequência (nº 3). A porosidade do eletrodo aumenta a dificuldade à passagem dos íons da solução, especialmente durante a difusão, o

que é representado pela inclinação de 45º da linha na região 3 do diagrama (a) [Yaseen et al., 2021; Sun et al., 2022; Ferreira et al., 2023; Shah and Aziz, 2024].

4.1.4 Capacitância específica - C_{esp}

A capacitância específica (C_{esp}) é um dos principais parâmetros utilizados para avaliar o desempenho de eletrodos em supercapacitores, sendo fundamental para a caracterização da capacidade de armazenamento de carga desses dispositivos. Esse parâmetro é diretamente influenciado pelas propriedades dos materiais utilizados na fabricação dos eletrodos, pela interação com o eletrólito e pelas condições experimentais adotadas nos ensaios eletroquímicos [Iqbal et al., 2021; Volfkovich, 2021; Hu et al., 2022; Jiang et al., 2023].

Nos supercapacitores, a capacitância pode ser classificada em três tipos principais: capacitância areal (F cm^{-2}), capacitância volumétrica (F cm^{-3}) e capacitância gravimétrica (F g^{-1}). A escolha do tipo de capacitância a ser utilizada depende da aplicação e da abordagem de análise do desempenho dos eletrodos. A capacitância areal é particularmente relevante para eletrodos finos e flexíveis, enquanto a capacitância volumétrica é mais adequada para avaliar dispositivos compactos e integrados. Já a capacitância gravimétrica é amplamente utilizada para comparação entre diferentes materiais eletroativos[Iqbal et al., 2021; Volfkovich, 2021; Hu et al., 2022; Jiang et al., 2023].

A determinação da capacitância específica pode ser realizada por diferentes técnicas eletroquímicas, sendo as mais comuns a voltametria cíclica (CV) e a carga-descarga galvanostática (CDG). Pela voltametria cíclica, a capacitância específica C é calculada a partir da integral da corrente em função do potencial, conforme a Equação 4.1:

$$C_{esp} = \frac{\int I dV}{v \cdot m \cdot \Delta V} \tag{4.1}$$

onde I é a corrente instantânea, dV representa o diferencial de potencial, v é a taxa de varredura (V s^{-1}), m corresponde à massa do material ativo (g) e ΔV é a janela de potencial aplicada.

Já na carga-descarga galvanostática, a capacitância específica pode ser obtida pela relação entre corrente, tempo de descarga e variação de potencial, conforme a Equação 4.2:

$$C_{esp} = \frac{I \cdot t}{\Delta V \cdot A} \tag{4.2}$$

onde I é a corrente aplicada (A), t é o tempo de descarga (s), A representa a área do eletrodo revestido (cm^2) e ΔV é a variação de potencial (V) durante a descarga [Iqbal et al., 2021; Volfkovich, 2021; Hu et al., 2022; Jiang et al., 2023].

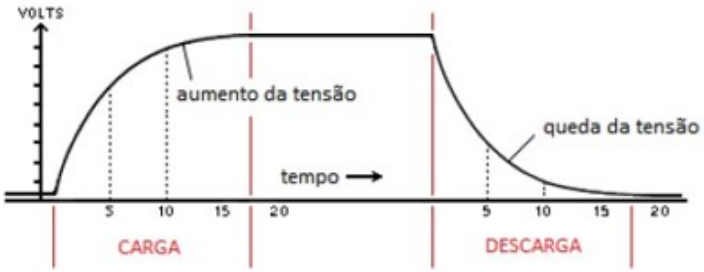


Figura 4.4: Curva CDG ilustrativa para o cálculo da capacitância específica (Cesp)

A avaliação da capacitância específica permite comparar diferentes configurações de eletrodos e otimizar a seleção de materiais, promovendo avanços na eficiência energética dos supercapacitores. Assim, a compreensão dos fatores que influenciam a capacitância específica é crucial para o desenvolvimento de supercapacitores com maior densidade de energia e vida útil prolongada[Iqbal et al., 2021; Volfkovich, 2021; Hu et al., 2022; Jiang et al., 2023].

4.1.5 Densidade de energia vs. densidade de potência (Gráfico de Ragone)

A densidade de energia e a densidade de potência são dois parâmetros essenciais para a caracterização e avaliação de supercapacitores, pois definem diretamente o desempenho desses dispositivos em diversas aplicações. A densidade de energia (DE) representa a quantidade total de energia que um supercapacitor pode armazenar, enquanto a densidade de potência (DP) expressa a velocidade com que essa energia pode ser liberada. Ambos os parâmetros estão interligados e, juntos, fornecem uma visão abrangente sobre a eficiência e adequação dos supercapacitores a diferentes cenários de uso [Babu et al., 2019; Samyn, 2020; Iqbal et al., 2021].

A densidade de energia em supercapacitores é dada pela fórmula:

$$DE = \frac{1}{2}\frac{C_{esp} \cdot \Delta V^2}{4 \cdot 3.6} \tag{4.3}$$

Onde C_{esp} a capacitância específica (em F/cm^{-2}), ΔV é a janela de potencial (em V) e os fatores 4 e 3.6 são necessário para converter a energia de joules para Wh/kg. A densidade de energia expressa a quantidade de energia que pode ser armazenada por unidade de massa ou volume [Babu et al., 2019]. Ela é crucial para determinar a capacidade de armazenamento de energia do supercapacitor e, por conseguinte, sua capacidade de sustentar o fornecimento de energia por longos períodos, como é o caso de dispositivos que operam em ciclos prolongados ou que necessitam de uma alta capacidade de armazenamento.

A densidade de potência, por outro lado, descreve a taxa com que um supercapacitor pode fornecer ou absorver energia. Ela é dada pela fórmula, substituindo Eq. (4.3):

$$DP = \frac{DE \cdot 3600}{\Delta t} \tag{4.4}$$

onde Δt é o tempo de descarga do supercapacitor. A densidade de potência é expressa em Watt por quilograma (W/kg)e é fundamental para aplicações que exigem uma resposta rápida, como veículos elétricos e dispositivos eletrônicos portáteis. Em tais aplicações, a capacidade de fornecer energia rapidamente é mais importante do que a quantidade total de energia armazenada, tornando a densidade de potência um fator crítico [Babu et al., 2019].

A densidade de potência pode ser determinada a partir do gráfico de Ragone, que relaciona a densidade de energia com a densidade de potência. Esse gráfico é uma ferramenta valiosa para comparar diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia, como baterias e supercapacitores, mostrando como o desempenho de cada dispositivo varia em função de sua capacidade de armazenar e liberar energia.

A relação entre DE (Eq. (4.3)) e DP Eq. (4.4)) é inversamente proporcional em muitos casos: para aumentar a densidade de potência, frequentemente há uma diminuição na densidade de energia, e vice-versa. Essa interação é um dos desafios centrais na engenharia de supercapacitores, pois é necessário encontrar um equilíbrio que atenda às demandas específicas de cada aplicação [Babu et al., 2019; Samyn, 2020; Iqbal et al., 2021].

4.2 Caracterizações Estruturais e Morfológicas

A caracterização estrutural e morfológica dos eletrodos foi realizada para avaliar a aderência, a uniformidade do revestimento e a composição dos materiais. Para isso, foram empregadas as seguintes técnicas:

- Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM) – permitiu a obtenção de imagens de alta resolução da morfologia superficial dos eletrodos, possibilitando a análise da distribuição e da homogeneidade do revestimento.

- Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) – analisou a composição elementar dos eletrodos, permitindo verificar a presença e a distribuição dos elementos químicos nos revestimentos.

- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) – identificou grupos funcionais e ligações químicas, fornecendo informações sobre as interações entre os materiais depositados e o substrato.

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo - FESEM

A Microscópia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM) é uma técnica de análise avançada que possibilita a caracterização de superfícies com resolução nanométrica. A FESEM representa uma evolução significativa, especialmente no que diz respeito à capacidade de observar e analisar materiais em escalas menores e mais detalhadas. Desde sua introdução inicial na década de 1960, a tecnologia evoluiu com inovações que marcaram um avanços na precisão e na qualidade das imagens obtidas [Mahltig and Grethe, 2022; Dwivedi et al., 2021; Brodusch et al., 2017].

O princípio de funcionamento do FESEM envolve o bombardeio da amostra com um feixe de elétrons emitidos por um cátodo, geralmente feito de tungstênio. Esses elétrons são acelerados e direcionados para um ponto específico da amostra, onde interagem com os átomos na superfície, gerando uma variedade de sinais. Os elétrons primários deslocam elétrons da superfície da amostra, resultando na emissão de elétrons secundários e retroespalhados. Esses sinais são então detectados, permitindo a formação de imagens detalhadas da topografia e composição da amostra. Esse processo de interação dos elétrons com a amostra permite a criação de imagens tridimensionais com grande profundidade de campo, ideal para o estudo de superfícies complexas e não condutoras [Mahltig and Grethe, 2022; Dwivedi et al., 2021; Brodusch et al., 2017].

Além da visualização de superfícies, o FESEM se destaca em várias outras funções, como a análise da estrutura cristalina, morfologia de superfícies e falhas em materiais, como ligas metálicas, cerâmicas e compósitos. Em nanotecnologia, por exemplo, o FESEM é fundamental no desenvolvimento e manipulação de nanoestruturas, como nanotubos de carbono e grafeno, permitindo observar a morfologia de células, nanofios e nanopartículas. A técnica também é amplamente utilizada em diversas indústrias, desde a fabricação de semicondutores até a análise de materiais para dispositivos médicos e sistemas de sensores [Mahltig and Grethe, 2022; Dwivedi et al., 2021; Brodusch et al., 2017].

Neste trabalho, as imagens foram obtidas utilizando o equipamento FESEM, modelo JSM-7100F, da marca JEOL, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LaMAR), vinculado ao CAIPE - Universidade Federal Fluminense (UFF). Graças à parceria entre o LaMAR e o Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) do CEFET-RJ, foi possível realizar a obtenção das imagens, fundamentais para a análise dos resultados apresentados.

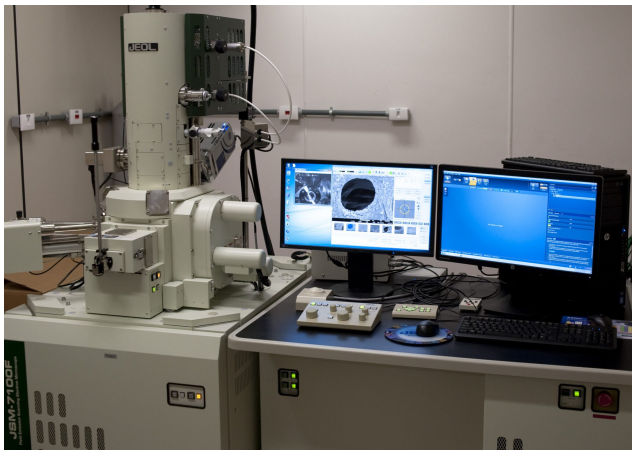


Figura 4.5: FESEM, modelo JSM-7100F, da marca JEOL localizado no Laboratório LaMAR da UFF.

4.2.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia - EDS

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS ou EDX) é uma técnica espectroscópica que analisa a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, sendo frequentemente associada aos Microscópios Eletrônicos de Varredura (MEV). Quando acoplada a esse equipamento, a EDS permite a caracterização elementar da superfície de uma amostra por meio da identificação qualitativa e quantitativa dos elementos químicos presentes, desde o carbono até o urânio. O princípio fundamental do EDS se baseia no fato de que cada elemento químico possui uma estrutura atômica única e uma energia de ionização específica, permitindo a identificação e quantificação precisa dos componentes da amostra [Mahltig and Grethe, 2022; Dwivedi et al., 2021; Li et al., 2021a; Samyn, 2020].

O funcionamento do EDS envolve a interação de um feixe de elétrons de alta energia com os átomos da amostra. Esse feixe penetra na amostra e interage com os elétrons das camadas internas dos átomos, o que resulta na emissão de raios X. Existem dois tipos principais de raios X gerados durante essa interação: os raios X Bremsstrahlung (ou radiação de frenagem, que é contínua) e os raios X característicos, que são específicos para cada elemento presente. O detector de dispersão coleta esses raios X dispersos, gerando um espectro de intensidades em função da energia. Os picos desse espectro são analisados para identificar os elementos químicos presentes na amostra e, com base na intensidade de cada pico, é possível estimar a concentração de cada elemento [Mahltig and Grethe, 2022; Dwivedi et al., 2021; Li et al., 2021a; Samyn, 2020]..

A técnica de EDS é amplamente utilizada para a análise de materiais em diversas áreas, como ciência dos materiais, nanotecnologia e biotecnologia. Além disso, o EDS é essencial para a avaliação de superfícies e interfaces, análise de falhas em polímeros e compósitos, e para a identificação de impurezas em amostras complexas. Sua aplicação também é crucial na análise de materiais em processos de pesquisa e desenvolvimento[Mahltig and Grethe, 2022; Dwivedi et al., 2021; Li et al.,

2021a; Samyn, 2020].

As imagens de EDS deste trabalho foram obtidas com o FESEM JSM-7100F, da JEOL, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LaMAR) da UFF. A parceria com o LaFEA CEFET-RJ possibilitou a obtenção dessas imagens, essenciais para a análise dos resultados.

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais, permitindo a identificação de grupos funcionais e a investigação da composição química de substâncias. Essa técnica espectroscópica baseia-se na interação da radiação infravermelha com a matéria, fornecendo informações sobre as vibrações moleculares e, consequentemente, sobre a estrutura química dos compostos analisados [Baig et al., 2021; Samyn, 2020].

O princípio de funcionamento do FTIR envolve a emissão de um feixe de luz infravermelha sobre a amostra. Parte dessa radiação é absorvida e outra parte é transmitida ou refletida, dependendo das propriedades do material. Como cada ligação química em uma molécula absorve energia em frequências específicas, o resultado dessa interação é um espectro característico, onde os picos de absorção indicam a presença e a natureza dos grupos funcionais presentes na amostra. A análise espectral é realizada aplicando-se a Transformada de Fourier aos dados coletados, convertendo a interferência gerada em um espectro detalhado [Baig et al., 2021; Samyn, 2020].

A região espectral do FTIR pode abranger faixas que variam de 12800 a 10 cm^{-1} (0,78 a 1000 μm), dependendo do equipamento utilizado. Em muitas aplicações práticas, os espectros são obtidos na faixa de 5000 a 800 cm^{-1} (2,0 a 12,5 μm), permitindo a detecção de diversas ligações químicas e suas respectivas transições vibracionais. A técnica pode ser realizada em diferentes modos, incluindo transmissão, reflexão e absorção, e é frequentemente comparada com um espectro de fundo (background) obtido na ausência da amostra para maior precisão dos resultados [Baig et al., 2021; Samyn, 2020].

Além disso, permite a quantificação de grupos funcionais específicos, facilitando o controle sobre os processos de síntese e a otimização das propriedades do nanocompósito para aplicações de supercapacitores. O FTIR também pode avaliar indiretamente as características eletroquímicas dos nanocompósitos examinando as mudanças nos grupos funcionais antes e depois do ciclo eletroquímico. Mudanças nos locais ou intensidades dos picos indicam alterações no ambiente químico causadas por processos eletroquímicos, auxiliando na correlação entre composição química e desempenho eletroquímico em supercapacitores [Baig et al., 2021; Samyn, 2020].

A Figura 4.6 apresenta o equipamento FTIR, modelo Agilent Cary 630, marca Agilent, disponível no LAFEA, o qual foi utilizado para analisar as amostras nas medições realizadas neste trabalho.

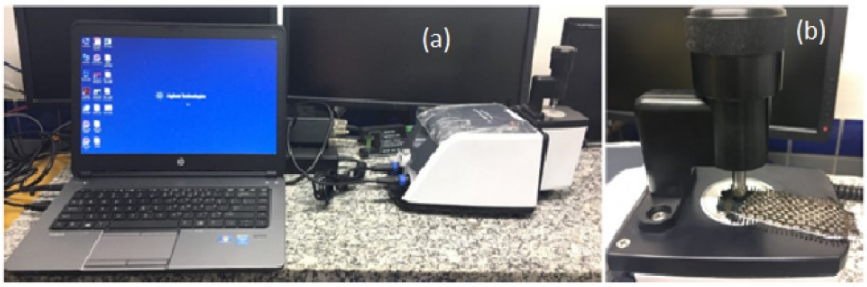


Figura 4.6: FTIR, modelo Agilent Cary 630, localizado no Laboratório de Física Experimental e Aplicada - LaFEA. (a) o equipamento com o computador de aquisição e em (b) a amostra durante a análise.

Capítulo 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Capítulo 5 apresenta e discute os resultados obtidos das caracterizações eletroquímicas realizadas neste estudo. Nele, são detalhados os resultados das análises das amostras, incluindo seis eletrodos de fibra de carbono confeccionados conforme descrito na Tabela 3.1. Dentre os eletrodos revestidos com polímeros condutores, o eletrodo PANI-PEDOT3, contendo 0,03 mol de PEDOT e 0,05 mol de PANI, destacou-se por seu desempenho, superior em armazenamento de energia e capacitância específica, quando comparado com os demais, conforme será discutido ao longo deste capítulo.

Para uma melhor organização, este capítulo foi estruturado em três partes. A Seção 5.1 apresenta os resultados preliminares obtidos por meio de caracterizações eletroquímicas realizadas durante a primeira fase do mestrado, cujo objetivo foi identificar os materiais mais adequados e aprimorar os conhecimentos acerca das técnicas de fabricação para otimização do desempenho dos eletrodos estudados.

A Seção 5.2 aborda os resultados dos experimentos realizados com base nas sugestões da banca durante a etapa de qualificação da proposta de mestrado, permitindo sanar as indagações realizadas pelos avaliadores. Por fim, a Seção 5.3 discute os resultados finais do estudo obtidos por meio das análises eletroquímicas, morfológicas e estruturais. Essa organização foi adotada para evidenciar a evolução da pesquisa, partindo da seleção inicial de materiais e métodos, passando pelo refinamento experimental sugerido pela banca e culminando na consolidação dos resultados finais.

5.1 Resultados Preliminares

Os resultados preliminares tiveram como objetivo o aprendizado e o aperfeiçoamento das técnicas de confecção de eletrodos, deposição de material, revisão da literatura e familiarização com os equipamentos disponíveis no LAFEA.

A primeira etapa do estudo concentrou esforços na identificação das melhores e mais simples técnicas de deposição, priorizando aquelas que apresentassem o melhor desempenho. Para isso, foram conduzidos experimentos utilizando eletrodos de fibra de carbono revestidos com os polímeros condutores PANI e PEDOT. A fim de compreender, selecionar e obter os primeiros resultados, foi utilizada a configuração de meia-célula, conforme descrito na Seção 3.4.1. Os testes foram

conduzidos à temperatura ambiente (25 °C), utilizando o mesmo potenciostato, com os eletrodos imersos em uma solução eletrolítica de 1M de H_2SO_4.

5.1.1 Voltametria Cíclica - CV

Antes do início dos testes de voltametria cíclica, os cinco eletrodos foram submetidos à eletropolimerização, com o objetivo de promover a ativação eletroquímica do material em contato com o eletrólito. Esse processo foi conduzido por meio de uma taxa de varredura de 100 mV/s, dentro de uma janela de potencial de -0,2 V a 1,2 V. A aplicação cíclica do potencial foi realizada para induzir a formação controlada do revestimento polimérico e copolímero condutor na superfície dos eletrodos, favorecendo a aderência, homogeneidade e estabilidade do revestimento. Ao longo de 10 ciclos contínuos, a fibra de carbono foi eletroquimicamente polimerizada e copolimerizada com polianilina (PANI) e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT).

O eletrodo SREVES (Figura 5.1 (a)) não apresenta picos redox pois não foi realizada a deposição de monômero em sua superfície, mas o eletrodo foi submetido ao processo de ativação para servir como referência. A Figura 5.1 (b)-(f) apresenta a eletropolimerização dos cinco eletrodos revestidos com PANI, PEDOT e suas combinações. O crescimento linear do pico de corrente entre o segundo e o décimo ciclo confirma a deposição dos polímeros, indicando a formação do filme copolimérico. Após a eletrodeposição, os eletrodos foram lavados com água destilada e secos ao ar em temperatura ambiente. A área geométrica de deposição foi de 1,0 cm^2.

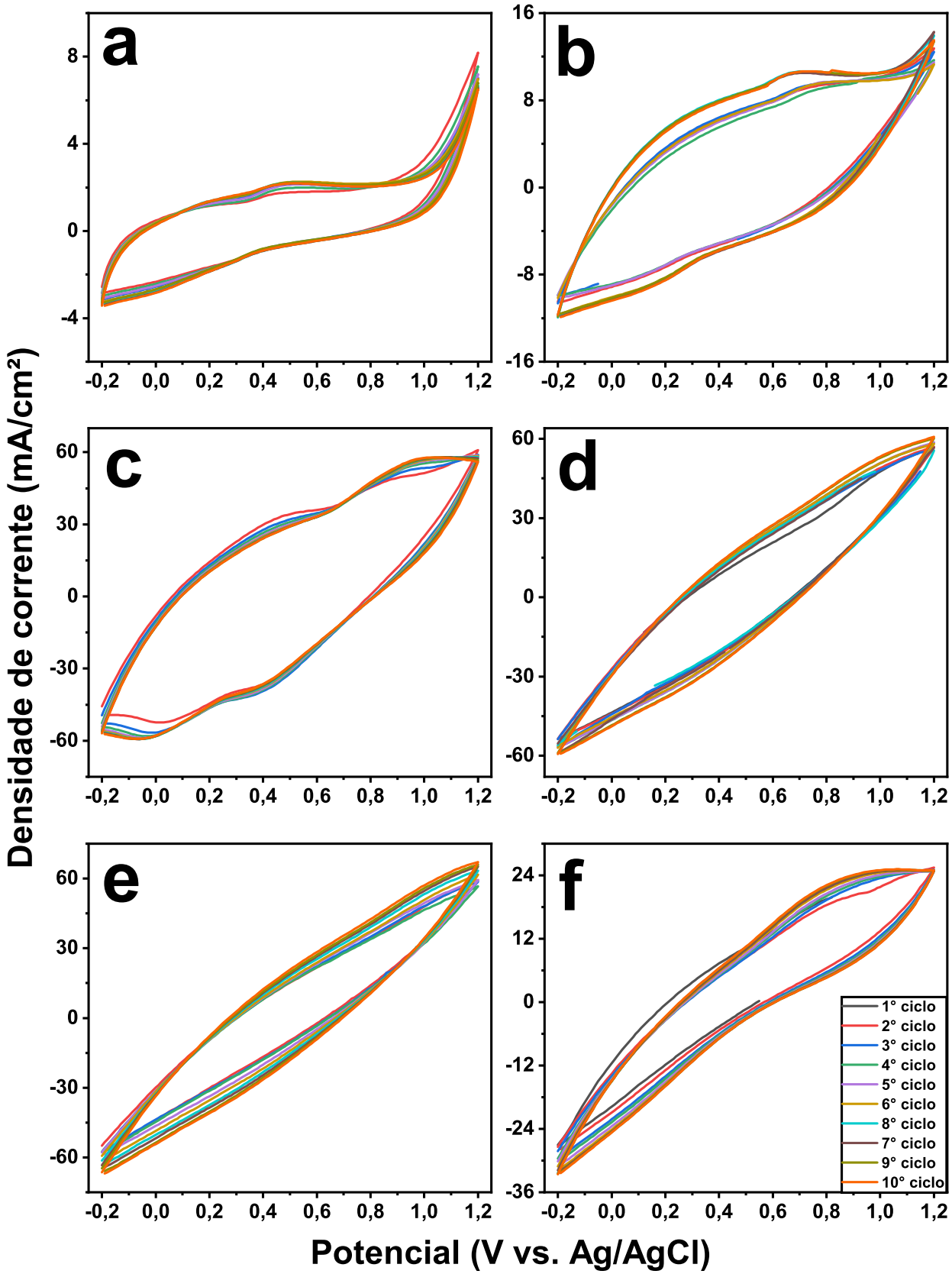


Figura 5.1: Eletropolimerização em 10 ciclos, uma taxa de varredura de 100 mV/s, dos 6 eletrodos de fibra de carbono: (a) SREVES, (b) PEDOT, (c) PANI, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2 e (f) PANI-PEDOT3

Após a eletropolimerização, foram realizados testes de voltametria cíclica nos seis eletrodos, aplicando taxas de varredura crescentes, variando de 5 mV/s a 150 mV/s, conforme ilustrado na Figura 5.2 (a)-(f).

Esse procedimento teve como objetivo analisar a resposta eletroquímica dos eletrodos, permitindo uma avaliação detalhada da transferência de carga nas interfaces eletrodo/eletrólito. A transferência de carga refere-se ao movimento de elétrons ou íons entre o eletrodo e o eletrólito durante as reações redox, sendo fundamental para o desempenho de dispositivos de armazenamento de energia. Em dispositivos como supercapacitores, a taxa de transferência de carga determina a rapidez com que os dispositivos podem carregar e descarregar, influenciando diretamente a densidade de potência e a eficiência.

O mecanismo de armazenamento de carga em polímeros condutores, como o PANI (polianilina) e o PEDOT (polietilenodioxitiofeno), envolve a interação entre a carga elétrica aplicada ao eletrodo e os íons do eletrólito. Durante a carga, os elétrons são transferidos do eletrodo para os íons no eletrólito, onde os íons são adsorvidos na superfície do eletrodo. No caso de polímeros condutores, o processo pode ser pseudocapacitivo, no qual a carga é armazenada através da adsorção de íons ou intercalação dentro da estrutura do polímero, e não apenas pela formação de uma dupla camada elétrica, como nos eltrodos de fibra de carbono.

Durante a voltametria cíclica, observamos o comportamento desses eletrodos sob diferentes taxas de varredura. A variação na taxa de varredura permitiu investigar a difusão iônica, ou seja, o movimento dos íons no eletrólito em resposta a mudanças no campo elétrico. A difusão iônica é um fator importante para o desempenho do dispositivo, pois uma mobilidade iônica mais rápida permite uma transferência de carga mais eficiente, resultando em melhores desempenhos. A difusão iônica pode ser limitada em materiais com estruturas muito compactas ou com baixa porosidade, dificultando a movimentação dos íons e, portanto, a capacidade de armazenar e liberar carga rapidamente.

Além disso, a análise dos picos de oxidação e redução nas curvas de voltametria cíclica fornece informações sobre os processos redox que ocorrem nos eletrodos durante os ciclos de carga e descarga. Nos processos redox, os elétrons são transferidos entre os átomos ou moléculas do material condutor (PANI ou PEDOT) e os íons do eletrólito, resultando em mudanças nos estados de oxidação dos materiais. A cinética de reação redox influencia a reversibilidade e a eficiência do armazenamento de carga; reações mais rápidas e reversíveis resultam em melhor desempenho do dispositivo.

A variação das taxas de varredura foi crucial para identificar mudanças nos mecanismos de armazenamento de carga, diferenciando entre processos pseudocapacitivos e de difusão iônica. Os processos pseudocapacitivos, que dominam em materiais como PEDOT, são mais rápidos e associados à adsorção de íons na superfície do eletrodo, enquanto os processos de difusão iônica, observados

em PANI, são mais lentos, pois envolvem o movimento de íons através do material para alcançar os centros de armazenamento de carga. Esses dados são essenciais para entender as limitações de cada material e otimizar o desempenho dos eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia.

O primeiro teste de voltametria cíclica foi realizado no eletrodo SREVES (sem revestimento), cujos resultados estão apresentados na Figura 5.2 (a). Nessa figura, observa-se que o eletrodo de fibra de carbono exibe um comportamento típico de um EDLC, conforme ilustrado na Figura 4.1, especificamente na curva (b).

Na Figura 5.2 (a), verifica-se que o aumento da taxa de varredura resulta no alargamento da área das curvas. Esse aumento ocorre porque, ao aumentar a taxa de varredura, a corrente também aumenta devido à maior velocidade com que a voltagem é variada, permitindo a movimentação mais rápida das cargas entre o eletrodo e o eletrólito. Esse comportamento indica uma menor resistência à movimentação de cargas no eletrodo de fibra de carbono, já que o material consegue acomodar e transferir mais carga em menos tempo, o que caracteriza uma menor resistência ao processo de retenção de cargas. Consequentemente, observa-se também um aumento na capacidade de armazenamento de cargas, pois o sistema se torna mais eficiente na retenção e liberação de carga, comportamento típico de materiais como a fibra de carbono, que, apesar de não revestidos, ainda apresentam boa condutividade e desempenho eletroquímico.

Na Figura 5.2 (b), os dados de CV do eletrodo PEDOT, eletropolimerizado com 0,01M de PEDOT, mostram um aumento na área interna das curvas, com densidades de corrente mínimas e máximas registradas em -11,71 mA/cm² e 12,67 mA/cm², uma taxa de varredura de 150 mV/s. Os picos de oxidação e redução no voltamograma cíclico do PEDOT são observados em potenciais de +0,5 V e -0,4 V, respectivamente, quando a taxa de varredura é de 5 mV/s. Esses picos estão relacionados ao processo de dopagem e desdopagem do PEDOT. Durante a dopagem (oxidação), o PEDOT recebe íons cátions do eletrólito, o que resulta em um aumento na condutividade do material. Por outro lado, durante a desdopagem (redução), o PEDOT perde esses íons, o que diminui sua capacidade de condução elétrica. À medida que a taxa de varredura aumenta, observa-se um aumento na área sob a curva, indicando um maior armazenamento de carga. Além disso, os picos de oxidação deslocam-se para potenciais mais positivos (para a direita), enquanto os picos de redução se deslocam para potenciais mais negativos (para a esquerda), refletindo as mudanças nas características de carregamento e descarregamento do eletrodo. Esses resultados indicam que a deposição de PEDOT contribui para uma maior capacidade de armazenamento de carga, evidenciada pelo alargamento das curvas e o deslocamento dos picos. Isso reflete uma maior eficiência no processo de carregamento e descarregamento das cargas no eletrodo, quando comparado com o eletrodo sem revestimento.

Já a Figura 5.2 Na Figura 5.2 (c), são apresentados os resultados de voltametria cíclica (CV) para

o eletrodo de fibra de carbono revestido com PANI, eletropolimerizado com 0,05 M de polianilina (PANI). Os dados mostram um aumento significativo na área sob a curva, refletindo um incremento no armazenamento de carga no eletrodo. As densidades de corrente mínimas e máximas registradas foram de -30,60 mA/cm² e 30,50 mA/cm², respectivamente, para uma taxa de varredura de 150 mV/s, sugerindo que a deposição de PANI tem um papel crucial na melhora da eficiência no processo de armazenamento e liberação de carga.

Os picos de oxidação observados no voltamograma cíclico do PANI estão localizados em 0,3 V, 0,6 V e 0,95 V, para uma taxa de varredura de 10 mV/s. Esses picos estão intimamente associados aos diferentes estados de oxidação da polianilina, que ocorrem durante os processos de dopagem e desdopagem do material. O pico em 0,3 V está relacionado ao estado de dopagem parcial do PANI, caracterizando a transição da forma leucoemeraldina (forma reduzida e não condutora) para a forma emeraldina (parcialmente oxidada e condutora). O pico em 0,6 V está associado à oxidação mais profunda, indicando a predominância da forma emeraldina altamente dopada, enquanto o pico em 0,95 V reflete a oxidação da estrutura até o estado de pernigranilina, que representa a forma mais oxidada da cadeia polimérica.

Durante o processo de dopagem (oxidação), o PANI incorpora íons cátions do eletrólito, resultando em um aumento expressivo da condutividade elétrica. Já na desdopagem (redução), esses íons são removidos, ocasionando uma queda na condutividade, embora o material mantenha sua capacidade de reversibilidade redox. Essa reversibilidade é um dos grandes diferenciais da PANI, permitindo que o material suporte múltiplos ciclos de oxidação e redução com perda mínima de desempenho eletroquímico.

À medida que a taxa de varredura aumenta, observa-se não apenas o aumento da área sob a curva — indicando maior capacidade de armazenamento de carga — como também uma modificação significativa nos perfis dos picos redox. Os três picos de oxidação identificados em taxas de varredura mais baixas sofrem deslocamento progressivo para potenciais mais positivos (direita), ao mesmo tempo em que suas intensidades diminuem, até eventualmente se fundirem em um único pico centrado em aproximadamente 0,9 V para altas taxas de varredura. Esse comportamento sugere a sobreposição dos processos de oxidação devido à limitação de transferência de carga em altas velocidades de varredura. De forma análoga, os picos de redução inicialmente localizados em 0,3 V e 0,5 V também se deslocam para potenciais mais negativos (esquerda) com o aumento da taxa de varredura, tornando-se um único pico próximo de 0,1 V. Esse fenômeno reflete a resposta cinética do sistema redox do PANI, evidenciando a sensibilidade do material às condições operacionais aplicadas.

Comparado ao eletrodo de fibra de carbono sem revestimento, a deposição de PANI resulta em uma notável melhoria na capacidade de armazenamento de carga e na eficiência dos processos

de carregamento e descarregamento. Isso é evidenciado pelo aumento da área sob a curva e pelo comportamento dos picos redox, com deslocamentos característicos que demonstram maior eficiência eletroquímica do sistema modificado com PANI, refletindo diretamente em sua aplicabilidade como material ativo para armazenamento de energia.

A Figura 5.2 (d) apresenta a voltametria cíclica (CV) do eletrodo PANI-PEDOT1, obtido pela deposição de 0,01 M de PEDOT e 0,05 M de PANI. Este eletrodo foi desenvolvido com o objetivo de investigar os efeitos sinérgicos da combinação entre dois polímeros condutores sobre o desempenho eletroquímico. Observa-se a presença de picos de oxidação e redução característicos da polianilina (PANI) em baixas taxas de varredura (5, 10, 20 e 30 mV/s), localizados em potenciais similares aos identificados no eletrodo contendo apenas PANI (Figura 5.2(c)). Esse comportamento sugere que a atividade redox da PANI é preservada na estrutura compósita, mesmo na presença do PEDOT.

À medida que a taxa de varredura aumenta, os picos de oxidação tornam-se progressivamente menos definidos, com redução na intensidade e alargamento das formas, o que indica uma limitação cinética nos processos faradaicos. Em contrapartida, observa-se uma transição do comportamento pseudocapacitivo para um perfil predominantemente capacitivo, típico de mecanismos de dupla camada elétrica (EDLC), em que a corrente apresenta tendência a assumir forma mais retangular.

Em 150 mV/s, a área sob a curva do voltamograma do eletrodo PANI-PEDOT1 é substancialmente maior que a dos eletrodos de referência: SREVES (fibra de carbono sem revestimento) e PEDOT puro (Figura 5.2(b)). As densidades de corrente mínima e máxima observadas foram de -20,6 mA/cm² e 24,3 mA/cm², respectivamente. Embora o compósito supere os eletrodos de PEDOT e do suporte isoladamente, seu desempenho ainda permanece inferior ao do eletrodo contendo somente PANI, que apresentou valores de -30,60 mA/cm² e 30,50 mA/cm² sob a mesma taxa de varredura.

Essa redução relativa pode ser atribuída a uma série de fatores. A interação entre as fases poliméricas pode ter alterado a morfologia do filme, resultando em menor área superficial acessível ao eletrólito ou dificultando a difusão de íons nos canais internos da estrutura compósita. Além disso, a introdução do PEDOT — que possui diferentes mecanismos de armazenamento de carga — pode ter influenciado negativamente a condutividade eletrônica global ou incrementado a resistência interna do sistema, comprometendo a eficiência do acúmulo de cargas, especialmente em altas taxas de varredura, quando a impedância torna-se um fator crítico.

A análise da evolução dos picos da anilina com o aumento da taxa de varredura revela também um alargamento e um deslocamento dos potenciais: os picos de oxidação deslocam-se para potenciais mais positivos (até fundirem-se em um único pico em 0,8 V), enquanto os de redução migram para valores mais negativos. Esse comportamento é característico de sistemas com aumento da polarização eletroquímica , indicando maior resistência de carga e maior dificuldade na reversibilidade

redox do sistema em altas velocidades.

Em resumo, o eletrodo PANI-PEDOT1 apresenta um desempenho eletroquímico intermediário, mesclando as contribuições pseudocapacitivas da PANI com o comportamento capacitivo do PEDOT. No entanto, a proporção adotada entre os polímeros e as condições de eletropolimerização não promoveram um efeito sinérgico superior ao observado com PANI.

Na Figura 5.2 (e), o eletrodo PANI-PEDOT2, revestido com 0,02M de PEDOT e 0,05M de PANI, foi testado para verificar se o aumento da concentração de PEDOT poderia melhorar a capacidade de armazenamento de cargas. A curva mostra comportamento semelhante ao eletrodo PANI-PEDOT1, com destaque para os picos de oxidação e redução em baixas taxas de varredura. A 150 mV/s, a densidade de corrente do eletrodo PANI-PEDOT2 alcançou valores mínimos e máximos de -40,4 e 42,94 mA/cm², sugerindo que o aumento da concentração de PEDOT reduziu a resistência à retenção de cargas no eletrodo e melhorou a capacidade de armazenamento de carga.

A Figura 5.2 (f) mostra os resultados para o eletrodo PANI-PEDOT3, contendo 0,03 M de PEDOT e 0,05 M de PANI. Assim como nos eletrodos anteriores, foram observados picos de oxidação e redução da anilina em baixas taxas de varredura. Em altas taxas, a ausência de picos e o aumento da corrente eletrostática indicam que a velocidade de varredura ultrapassa a cinética das reações eletroquímicas. A 150 mV/s, o eletrodo PANI-PEDOT3 apresentou densidades de corrente mínima e máxima de -24,21 e 27,77 mA/cm², respectivamente — valores superiores aos dos eletrodos SREVES, PEDOT e PANI-PEDOT1, mas inferiores aos dos eletrodos PANI e PANI-PEDOT2. Esse resultado sugere que o aumento na concentração de PEDOT favoreceu o comportamento capacitivo do eletrodo, com maior acúmulo superficial de cargas e menor contribuição das reações redox. A análise comparativa entre os eletrodos PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3 revelou uma diminuição progressiva dos picos de oxidação característicos da anilina à medida que aumentaram a concentração de PEDOT e as taxas de varredura. No eletrodo PANI-PEDOT1, esses picos foram observados em taxas de 5, 10, 20 e 30 mV/s, enquanto no PANI-PEDOT2 foram detectados apenas até 20 mV/s. Já no eletrodo PANI-PEDOT3, os picos ocorreram exclusivamente nas menores taxas, 5 e 10 mV/s, indicando que o comportamento eletroquímico é fortemente influenciado pela concentração de PEDOT.

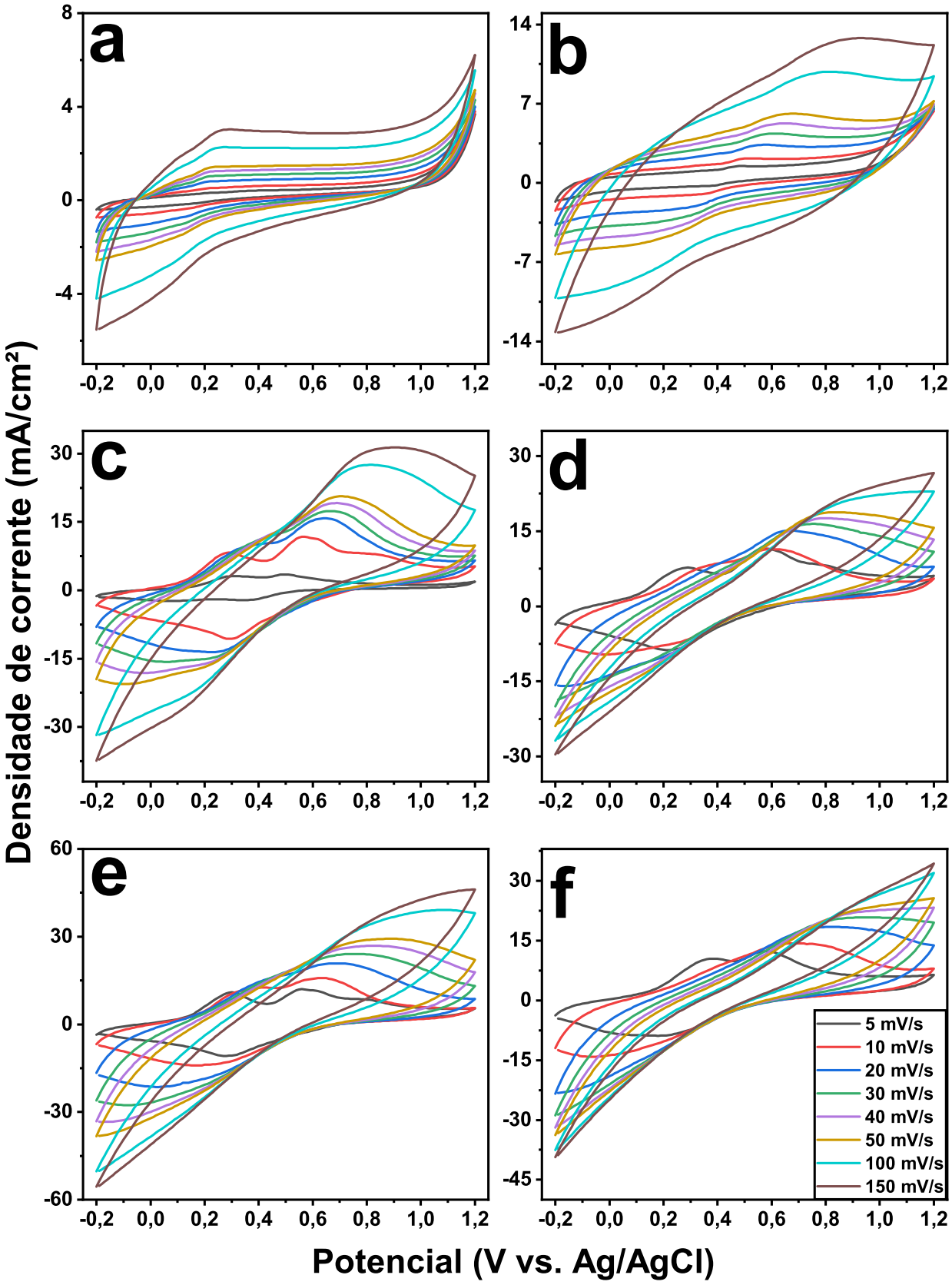


Figura 5.2: Teste de voltametria cíclica dos seis eletrodos: (a) SREVES, (b) PEDOT, (c) PANI, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2 e (f) PANI-PEDOT3 em 1,0M H_2SO_4

Os resultados dos gráficos de voltametria cíclica da Figura 5.2, confirmam que os potenciais de oxidação e redução são diretamente influenciados tanto pela concentração dos polímeros condutores quanto pela taxa de varredura aplicada. A análise permitiu observar as propriedades farádicas e a reversibilidade dos revestimentos pseudocapacitivos, características fundamentais dos materiais estudados, conforme discutido na Seção 4.1.1 e ilustrado na Figura 4.1. Esses dados reforçam o comportamento esperado dos eletrodos com revestimentos pseudocapacitivos.

5.1.2 Carga - Descarga Galvanostática

Durante os experimentos de CDG, os eletrodos foram submetidos a ciclos de carga e descarga sob corrente constante, permitindo a coleta de dados precisos sobre a eficiência do revestimento em melhorar a capacidade de armazenamento de carga. Os testes de CDG foram conduzidos variando a densidade de corrente entre 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 20 mA/cm^2, mantendo a janela de potencial constante em 1 Volt (V) conforme definido pelas reações de oxidação e redução identificadas nas voltametria cíclica. A análise dos resultados revela o impacto do revestimento na capacidade de armazenamento de energia dos eletrodos. Na Figura 5.3 (a)-(f) são apresentados os dados obtidos do teste de CDG para cada eletrodo estudado neste trabalho.

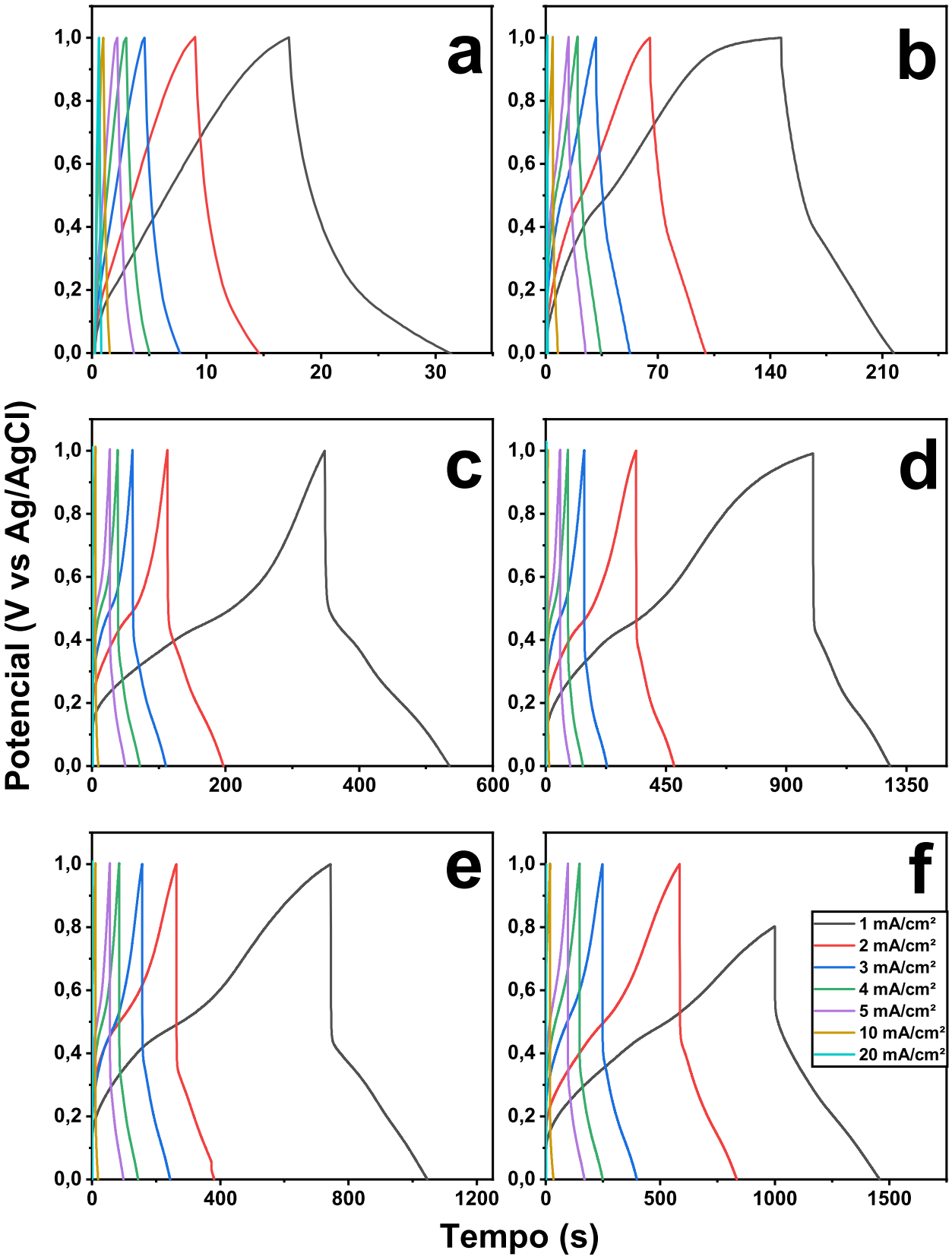


Figura 5.3: Teste de CGD dos 6 eletrodos: (a) SREVES, (b) PEDOT, (c) PANI, (d) PANI-PEDOT1,(e) PANI-PEDOT2 e (f) PANI-PEDOT3.

Na Figura 5.3 (a), observa-se uma simetria bem definida entre os segmentos de carga e descarga da curva, característica típica de eletrodos baseados em EDLC (capacitores de dupla camada elétrica). Essa simetria está relacionada à estrutura porosa do eletrodo, que favorece o armazenamento de energia predominantemente por meio da acumulação de cargas na superfície da fibra de carbono, sem envolvimento significativo de reações eletroquímicas. No entanto, a queda abrupta de potencial no início da descarga indica perdas internas consideráveis, típicas de sistemas com alta resistência interna. Essa resistência interna, ou resistência equivalente em série (ESR), representa a oposição à passagem de corrente dentro do sistema eletroquímico, englobando contribuições do eletrodo, do eletrólito e das interfaces. Valores elevados de ESR resultam em perdas energéticas, aquecimento e redução da eficiência. Essa resistência limita a velocidade de descarga e acelera a dissipação de corrente, comprometendo a eficiência global do armazenamento de energia.

A Figura 5.3 (b) apresenta o comportamento do eletrodo PEDOT, revestido com 0,01 mol de PEDOT, observa-se que a deposição de 0,01M de PEDOT resultou em um aumento significativo no tempo de carga e descarga. Esse comportamento sugere que a ocorrência de reações eletroquímicas contribuiu significamente para o aumento da capacitância.

Na Figura 5.3 (c), analisou-se o desempenho do eletrodo PANI, revestido com 0,05 mol de PANI. Os resultados mostram que a deposição do polímero no eletrodo de fibra de carbono aumentou significativamente a capacidade de retenção e acúmulo de carga ao longo do tempo.

A Figura 5.3 (d) apresenta os resultados do eletrodo PANI-PEDOT1, preparado com a deposição de 0,01 mol de PEDOT e 0,05 mol de PANI. Os dados demonstram a eficácia da combinação de PEDOT e PANI na melhoria do desempenho do eletrodo em comparação com os eletrodos individuais e não revestidos. Esse eletrodo, apresentou um tempo de carga e descarga de 1298 segundos sob uma densidade de corrente de 1 mA/cm^2. Esse aumento substancial, em relação aos eletrodos das Figuras 5.3 (a), (b) e (c), indica que a combinação de PEDOT e PANI promove aumento na capacidade de armazenamento de carga do eletrodo.

A Figura 5.3 (e) mostra os resultados do eletrodo PANI-PEDOT2, preparado com 0,02 mol de PEDOT e 0,05 mol de PANI, com o objetivo de avaliar o efeito de uma maior concentração de PEDOT no desempenho eletroquímico. A figura detalha como o aumento da concentração de PEDOT influencia os tempos de carga e descarga, permitindo uma análise crítica do impacto dessa variação na eficiência e na capacidade de armazenamento de carga. Os dados revelam que o eletrodo PANI-PEDOT2 apresenta tempos de carga e descarga menores em comparação ao eletrodo PANI-PEDOT1 (Figura 5.3 (d)). Para densidades de corrente de 1, 2 e 3 mA/cm^2, os tempos de carga e descarga do PANI-PEDOT2 foram de 1045,8, 380,0 e 243 segundos, respectivamente, enquanto o PANI-PEDOT1 registrou 1286,4, 479,2 e 228,0 segundos. Embora o PANI-PEDOT2 tenha tempos de carga e descarga reduzidos em densidades de corrente mais baixas, ele supera o PANI-PEDOT1

a partir de 0,4 mA/cm², indicando que o PANI-PEDOT2 pode oferecer um desempenho superior em condições de alta densidade de corrente.

A Figura 5.3 (f) apresenta os dados do eletrodo PANI-PEDOT3, que foi confeccionado com 0,03 mol de PEDOT para investigar a redução observada nos tempos de carga e descarga do eletrodo PANI-PEDOT2. Os resultados dessa configuração permitem avaliar o impacto do aumento da concentração de PEDOT sobre o desempenho do eletrodo, especialmente em densidades de corrente elevadas. A Figura 5.3 (f) mostra que o eletrodo PANI-PEDOT3 exibiu um tempo de carga e descarga significativamente maior em comparação com os eletrodos PANI-PEDOT1 (Figura 5.3 (d)) e PANI-PEDOT2 (Figura 5.3 (e)). Esses resultados indicam que o aumento na concentração de PEDOT resulta em uma melhora da capacidade de armazenamento e retenção de carga do eletrodo. A maior condutividade e capacidade de armazenamento proporcionadas pela maior concentração de PEDOT ampliam a eficiência do eletrodo na retenção de cargas.

Observa-se na Figura 5.3 (d), (e) e (f) que as curvas de CDG dos eletrodos PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3 apresentam um formato triangular, característico de capacitores do tipo EDLC. No entanto, as inclinações diferenciadas nas curvas de descarga, atribuídas aos potenciais redox da PANI, indicam uma contribuição pseudocapacitiva ao processo de armazenamento de carga. Dessa forma, a presença do revestimento com polímeros condutores, como a PANI e o PEDOT, melhora significativamente as propriedades eletroquímicas dos eletrodos. Enquanto a PANI contribui com processos redox que aumentam a pseudocapacitância, o PEDOT atua otimizando a condutividade elétrica e promovendo maior estabilidade durante os ciclos de carga e descarga, resultando em maior capacidade de armazenamento de carga e desempenho eletroquímico superior em comparação ao eletrodo não revestido.

A Figura 5.4 compara as curvas de carga e descarga dos eletrodos: SREVES, PEDOT, PANI, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3 a uma densidade de corrente de 1 mA/cm². Essa densidade foi escolhida porque, em valores mais baixos, os perfis de carga e descarga tendem a ser mais simétricos e lineares, com menor influência de efeitos resistivos. Isso proporciona um tempo de carga e descarga mais prolongado e bem definido, o que facilita a comparação entre os diferentes eletrodos. Assim, 0,1 mA/cm² foi adotada como referência para a análise do comportamento eletroquímico dos materiais testados.

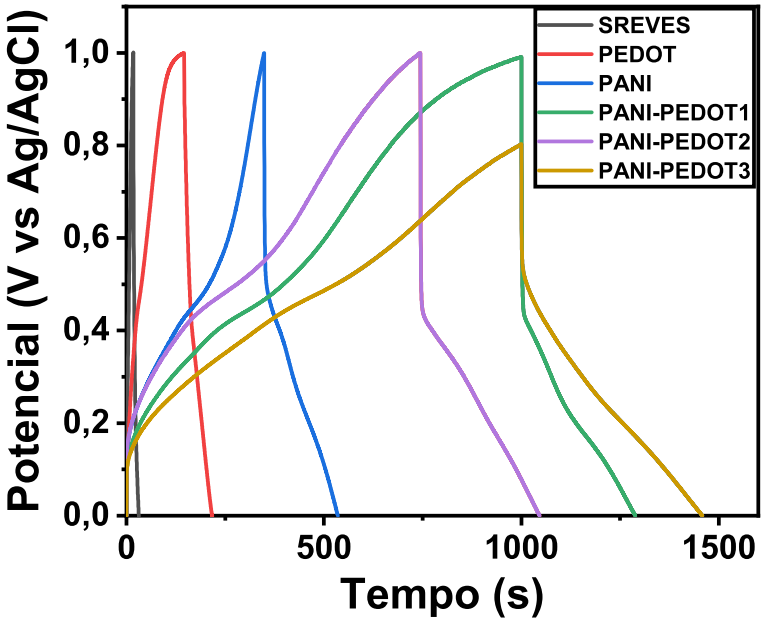


Figura 5.4: Comparação da curvas de CDG (1 mA/cm²) dos eletrodos: SREVES, PEDOT, PANI, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3.

Com base na Figura 5.4, os tempos de carga e descarga foram de 31,4 segundos para o eletrodo SREVES, 217,2 segundos para o eletrodo PEDOT e 534,4 segundos para o eletrodo PANI. O eletrodo PANI demonstrou o melhor desempenho, destacando-se em termos de capacidade de armazenamento e eficiência de carga e descarga. O eletrodo SREVES, que não possui revestimento, serve como referência para avaliar o impacto dos polímeros condutores. O eletrodo PEDOT, com 0,01 mol de PEDOT, apresenta um desempenho notável, com tempos de carga e descarga 6,9 vezes maiores do que o eletrodo SREVES, embora ainda seja cerca de metade do tempo do eletrodo PANI. Esses resultados evidenciam a eficácia dos polímeros condutores na melhoria do desempenho eletroquímico dos eletrodos de fibra de carbono.

A análise dos eletrodos PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3 revela que a densidade de corrente de 1 mA/cm² é a mais eficaz para otimizar o desempenho dos eletrodos, conforme ilustrado na Figura 5.4. Nesta densidade de corrente, os eletrodos apresentaram os melhores tempos de carga e descarga, sugerindo que 1 mA/cm² proporciona um equilíbrio ideal entre eficiência de tempo de resposta eletroquímico. Esses resultados destacam que a densidade de corrente de 1 mA/cm² maximiza a performance dos eletrodos. O eletrodo SREVES apresentou o menor tempo de carga e descarga entre todos os eletrodos avaliados. Em contraste, o eletrodo PANI-PEDOT3, exibiu um tempo de carga e descarga aproximadamente 46,4 vezes superior ao do eletrodo eletrodo SREVES. Esse aumento substancial no tempo de carga e descarga evidencia a eficácia da combinação de PEDOT e PANI em melhorar significativamente a capacidade de retenção e liberação de

carga, resultando em um desempenho eletroquímico superior.

Observa-se na Figura 5.4 que a maioria dos eletrodos (SREVES, PEDOT, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT4) atingiu o potencial de 1 V durante a carga, mas apresentou uma queda significativa de tensão durante a descarga, estabilizando-se em torno de 0,6 V. O eletrodo PANI (c) também atingiu 1 V, mas demonstrou uma queda de tensão mais abrupta no início da descarga, sugerindo uma resposta mais instável durante esse processo, provavelmente devido a uma maior resistência interna nas interfaces eletrodo-eletrólito. Por outro lado, o eletrodo PANI-PEDOT3 não conseguiu atingir 1 V, limitando-se a carregar até 0,8 V na densidade de corrente de 1 mA/cm^2. Apesar de não alcançar a tensão máxima de carga, esse eletrodo apresentou um tempo de descarga consideravelmente maior, indicando uma capacitância específica superior na faixa de potencial em que opera, o que sugere que sua eficiência de armazenamento de carga pode ser otimizada nesse intervalo.

A queda de tensão observada, especialmente no início da descarga, pode ser atribuída à resistência interna do dispositivo (ESR), que resulta de diversos fatores. Entre esses fatores estão a resistência de transferência de carga nas interfaces eletrodo-eletrólito, a condutividade elétrica dos materiais ativos (PEDOT/PANI), a resistência iônica do eletrólito e possíveis limitações estruturais no eletrodo. A resistência interna gera perdas energéticas imediatas no início da descarga, o que leva à queda abrupta de potencial. Além disso, a formação de camadas de dupla camada elétrica e as reações de pseudocapacitância podem contribuir para a dinâmica de carga e descarga, influenciando diretamente o comportamento observado.

Para mitigar esses efeitos, uma abordagem interessante seria explorar ajustes na janela de potencial, limitando a carga a 0,8 V, especialmente para os eletrodos que apresentam uma maior queda de tensão, como o PANI e o PANI-PEDOT3. Esse ajuste poderia reduzir significativamente o *voltage drop*, melhorar a eficiência de armazenamento de carga e, consequentemente, aumentar a estabilidade cíclica do dispositivo. A operação em uma faixa de menor tensão também pode proporcionar benefícios a longo prazo, considerando que evita-se a degradação acelerada dos materiais em tensões mais altas, um fator importante para aumentar a vida útil do dispositivo.

Além disso, é importante considerar outras estratégias de otimização, como a modificação das interfaces eletrodo-eletrólito para reduzir a resistência de transferência de carga, ou a implementação de eletrólitos com maior condutividade iônica, o que poderia reduzir as perdas associadas à resistência interna. A melhora na estrutura do eletrodo, através do controle da morfologia e da espessura do revestimento, também pode desempenhar um papel importante na redução da ESR.

Em resumo, a análise dos resultados sugere que um ajuste fino na janela de potencial, combinado com melhorias nas propriedades estruturais e nos materiais dos eletrodos, pode levar a desempenhos mais eficientes e estáveis.Isso indica a necessidade de investigar as causas da resistência interna e explorar ajustes na janela de potencial para otimizar o desempenho. Ajustar a janela de potencial

para 0,8 V pode reduzir o *voltage drop*, melhorar a eficiência e aumentar a estabilidade cíclica

Isso indica a necessidade de investigar as causas da resistência interna e explorar ajustes na janela de potencial para otimizar o desempenho. Ajustar a janela de potencial para 0,8 V pode reduzir o *voltage drop*, melhorar a eficiência e aumentar a estabilidade cíclica.

O cálculo da capacitância específica (Cesp) avalia a capacidade de armazenamento de carga dos eletrodos, possibilitando comparações entre diferentes configurações e condições experimentais. Além dos tempos de carga e descarga, a Cesp é influenciada por fatores como o tamanho dos íons na solução eletrolítica, as reações de oxidação e redução, a concentração da solução eletrolítica e dos revestimentos, e a área do eletrodo utilizada no teste de carga e descarga galvanostática (CDG). A capacitância específica pode ser calculada conforme indicado na Equação 5.1.

$$C_{es} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot A} \tag{5.1}$$

onde:

- I: densidade de corrente os qual os seis eletrodos foram submetidos (1, 2, 3, 4, 5, 10 e 20 mA/cm^2);
- Δt: é a diferença do tempo (s), observado a partir do tempo inicial de descarga até o tempo final;
- A: é a área geométrica do eletrodo revestido (cm^2), aproximadamente 1 cm^2;
- ΔV: é a diferença de potencial (V) observada a partir do pico de início da descarga do supercapacitor até o fim da descarga do eletrodo.

A Figura 5.5 apresenta os resultados obtidos da capacitância específica para os seis eletrodos analisados, destacando como ela varia com diferentes revestimentos e concentrações de polímeros.

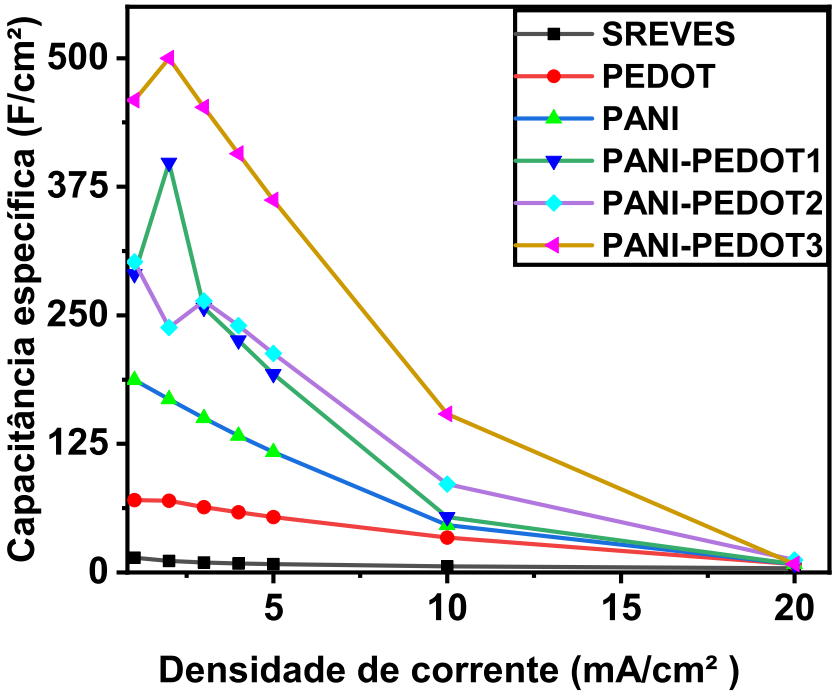


Figura 5.5: Capacitância específica dos eletrodos: SREVES, PEDOT, PANI, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3.

Observa-se na Figura 5.5 que os eletrodos PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3 têm uma capacitância específica significativamente maior do que o eletrodo SREVES, PEDOT e PANI. Esses resultados evidenciam o impacto positivo da combinação dos polímeros condutores sobre o desempenho eletroquímico, indicando que a copolimerização pode ser uma estratégia eficaz para otimizar as propriedades dos eletrodos. Além disso, esses dados fornecem uma base sólida para futuras otimizações e aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

O eletrodo SREVES, sem revestimento, foi utilizado como referência e apresentou capacitâncias específicas variando de 6 a 14,2 F/cm². Esses valores relativamente baixos refletem a ausência de materiais eletroativos na superfície do eletrodo, o que limita a capacidade de armazenamento de carga. Ainda assim, sua utilização como controle permite uma comparação direta e fundamentada dos efeitos promovidos pelos revestimentos poliméricos nos demais eletrodos.

O eletrodo revestido com PEDOT apresentou a menor capacitância específica entre os eletrodos modificados, registrando 34 F/cm² sob uma densidade de corrente de 1 mA/cm². Embora esse valor represente uma melhoria em relação ao eletrodo SREVES, que apresentou capacitâncias entre 6 e 14,2 F/cm², o desempenho do PEDOT ainda foi consideravelmente inferior ao dos demais eletrodos revestidos com PANI ou combinações de PANI-PEDOT. Esse resultado sugere que o revestimento com PEDOT, nas condições empregadas, não foi suficientemente eficaz para promover um ganho expressivo na resposta eletroquímica. Essa limitação pode estar associada às propriedades

estruturais e condutivas intrínsecas do PEDOT, que, isoladamente, podem não ter favorecido a formação de um filme altamente eficiente.

Cabe ressaltar que, a uma densidade de corrente de 2 mA/cm², todos os eletrodos revestidos apresentaram capacitâncias específicas semelhantes, em torno de 8 F/cm² a 12 F/cm². Esse comportamento pode ser atribuído às limitações impostas pelas elevadas densidades de corrente, que comprometem a eficiência dos processos de carga e descarga. Nessas condições, a mobilidade iônica no eletrólito torna-se insuficiente para acompanhar o ritmo acelerado de carga imposto, restringindo a penetração dos íons nas regiões mais internas e porosas da estrutura do eletrodo — especialmente nas cavidades da fibra de carbono e nos filmes poliméricos depositados. Além disso, ocorre um aumento da resistência interna do sistema — que inclui a resistência do eletrólito, do material ativo e das interfaces de contato — resultando em uma queda ôhmica significativa (IR drop). Essa queda reduz a janela efetiva de operação dos eletrodos, limitando a acumulação de carga. Como consequência, apenas as regiões mais superficiais permanecem ativas, e as diferenças de desempenho entre os materiais tornam-se menos evidentes. Esse cenário caracteriza um regime cineticamente limitado, no qual o desempenho eletroquímico passa a ser governado pela velocidade de transferência de carga, em vez das propriedades intrínsecas dos materiais utilizados.

Em contraste, os eletrodos PANI, PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3 mostraram um aumento progressivo na capacitância específica, com valores de 46 F/cm², 54 F/cm², 86 F/cm² e 154 F/cm², respectivamente, a uma densidade de corrente de 1 mA/cm². Esse aumento indica uma melhoria contínua na formulação dos revestimentos, com a combinação de diferentes polímeros condutores resultando em uma eficiência superior no armazenamento de carga.

O eletrodo PANI-PEDOT3, revestido com 0,03 mol de PEDOT e 0,05 mol de PANI, destacou-se com um desempenho excepcional. Ele apresentou uma capacitância específica mínima de 154 F/cm² e alcançou valores máximos de até 500 F/cm² a uma densidade de corrente de 2 mA/cm². Adicionalmente, o eletrodo PANI-PEDOT3 exibiu capacitâncias específicas de 459 F/cm² a 1 mA/cm² e 452,4 F/cm² a 3 mA/cm². Esses resultados sublinham a eficácia da combinação de PEDOT e PANI em maximizar a capacidade de armazenamento de carga, posicionando o eletrodo PANI-PEDOT3 como um candidato promissor para aplicações avançadas em supercapacitores.

As capacitâncias específicas (Cesp) foram calculadas com base nos dados obtidos do teste de CDG , utilizando a Equação 4.2. A capacitância específica dos seis eletrodos, em diferentes densidades de corrente, está consolidada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Capacitância específica em diferentes densidades de corrente dos eletrodos: SREVES, PEDOT, PANI, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3.

J (mA/cm^2)	eletrodo SREVES (F/cm^2)	eletrodo PEDOT (F/cm^2)	eletrodo PANI (F/cm^2)	eletrodo PANI-PEDOT1 (F/cm^2)	eletrodo PANI-PEDOT2 (F/cm^2)	eletrodo PANI-PEDOT3 (F/cm^2)
1	14,2	70,4	187,2	290,0	302,0	459,0
2	11,2	69,6	168,4	398,4	238,0	500,0
3	9,6	63,6	150,0	257,4	264,0	452,4
4	8,8	58,4	132,8	225,6	240,0	407,2
5	8,0	54,0	117,0	193,0	213,0	362,0
10	6,0	34,0	46,0	54,0	86,0	154,0
20	4,0	8,0	8,0	8,0	12,0	8,0

A análise dos dados revelam que a combinação de PEDOT e PANI nos revestimentos poliméricos foi decisiva para alcançar elevados valores de capacitância específica nos eletrodos. O eletrodo PANI-PEDOT3, que utilizou essa formulação otimizada, destacou-se significativamente, demonstrando um grande potencial para aprimorar a eficiência de supercapacitores. Esses resultados indicam que a combinação de polímeros condutores é uma abordagem eficaz para melhorar o desempenho eletroquímico de eletrodos de fibra de carbono, representando um avanço significativo para a tecnologia de supercapacitores.

Após a análise da capacitância específica dos eletrodos, foi realizada a avaliação da eficiência coulômbica para caracterizar o desempenho eletroquímico dos materiais ao longo de ciclos de carga e descarga. A eficiência coulômbica é um parâmetro crucial, pois descreve a capacidade dos eletrodos de manterem sua performance durante múltiplos ciclos, refletindo a reversibilidade e a estabilidade do processo de armazenamento de carga.

Os resultados de eficiência coulômbica, apresentados na Tabela 5.6, indicam que os eletrodos híbridos, especialmente os PANI-PEDOT, mantiveram uma alta eficiência após os dois primeiros ciclos de carga/descarga a uma densidade de corrente de 1 mA/cm^2. O PANI-PEDOT3, que obteve os melhores resultados de capacitância específica, também se destacou com uma eficiência superior, reforçando a eficácia dessa formulação de polímeros condutores na melhoria do desempenho eletroquímico dos supercapacitores.

Esses dados confirmam que a combinação de PEDOT e PANI não só maximiza a capacitância, como também contribui para a estabilidade a longo prazo, o que é essencial para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia de alta performance.

Tabela 5.2: Eficiência coulômbica dos eletrodos em sistema de três eletrodos, determinada após dois ciclos de carga e descarga a 1 mA/cm² em H_2SO_4 1 mol·L^{-1}.

Eletrodo	Eficiência Coulômbica (%)
SREVES	79,00
PEDOT	84,90
PANI	83,88
PANI-PEDOT1	88,85
PANI-PEDOT2	87,28
PANI-PEDOT3	84,51

Os resultados de eficiência coulômbica mostram que todos os eletrodos apresentam valores relativamente altos, sugerindo boa reversibilidade e estabilidade durante os ciclos de carga e descarga, características essenciais para aplicações em supercapacitores. O PANI-PEDOT1 destacou-se com a maior eficiência (88,85%), indicando que a combinação de PEDOT e PANI oferece uma melhoria significativa na estabilidade do sistema, possivelmente devido à sinergia entre os dois polímeros condutores. O PANI-PEDOT2 também apresentou uma boa eficiência (87,28%), mas com um desempenho ligeiramente inferior ao PANI-PEDOT1, o que pode ser atribuído a uma formulação menos otimizada. Por outro lado, os eletrodos individuais de PEDOT (84,90%) e PANI (83,88%) apresentaram uma eficiência menor, sugerindo que a combinação dos polímeros é mais eficaz para melhorar o desempenho eletroquímico. O SREVES, com a menor eficiência (79%), mostrou maior perda de carga durante os ciclos, possivelmente devido à sua estrutura ou propriedades eletroquímicas mais limitadas. Esses resultados reforçam a ideia de que a combinação de polímeros condutores, como no caso do PANI-PEDOT1, oferece uma solução promissora para otimizar a performance e a durabilidade dos eletrodos em supercapacitores.

Apesar do PANI-PEDOT3 ter apresentado o melhor desempenho em termos de capacitância específica, com valores de até 500 F/cm² a 2 mA/cm², o PANI-PEDOT1 se destacou pela melhor eficiência coulômbica (88,85%). Essa diferença nos resultados sugere que, enquanto o PANI-PEDOT3 oferece uma maior capacidade de armazenamento de carga, o PANI-PEDOT1 tem uma melhor estabilidade e reversibilidade durante os ciclos de carga e descarga. Portanto, a escolha entre esses dois materiais depende do tipo de aplicação desejada para o supercapacitor: se o objetivo for maximizar a capacidade de armazenamento de carga, o PANI-PEDOT3 se apresenta como a melhor opção; por outro lado, se a estabilidade e a durabilidade durante os ciclos forem mais importantes, o PANI-PEDOT1 se destaca. Essa análise reflete a necessidade de uma avaliação equilibrada entre capacitância específica e eficiência coulômbica ao projetar dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho.

A Tabela 5.3 resume os valores máximos obtidos a 1 A/cm² para três eletrodos revestidos com polímeros condutores, conforme analisados por métodos eletroquímicos. Esses dados são comparados com resultados reportados na literatura, proporcionando um contexto valioso para avaliar

a performance dos eletrodos em relação a estudos anteriores. Essa comparação ajuda a entender as melhorias na eficácia e desempenho dos eletrodos conforme a composição dos revestimentos é ajustada.

Tabela 5.3: Os resultados comparados com 4 trabalhos mais recentes. Os dados destacados com um asterisco (*) referem-se aos resultados obtidos no presente estudo.

Composição (WE)	J (mA/cm²)	Ces (F/cm²)	Eletrodo	Eletrólito	Referência
PANI-PEDOT3	1	459,0	FC	1 M H_2SO_4	*
PANI-PEDOT2	1	302,0	FC	1 M H_2SO_4	*
PANI-PEDOT1	1	290,0	FC	1 M H_2SO_4	*
PANI:PPy/AC	1	586,0	ITO	2 M KCl	[Khan et al., 2022]
PANI:PEDOT/AC	1	611,0	ITO	2 M KCl	[Khan et al., 2022]
MWCNTs/PTB	1	232,7	CNT's	1 M H_2SO_4	[Zhang et al., 2024a]
AB/N-rGO-5	1	371,0	FC	1 M H_2SO_4	[Tang et al., 2023]
P[E-CNDTT-E]	1	223,0	CNT/PEDOT	1 M H_2SO_4	[Han et al., 2023]

5.1.3 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica - EIS

A análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada para investigar as propriedades eletroquímicas dos diferentes eletrodos, proporcionando uma visão detalhada sobre a resistência ôhmica, a transferência de carga e os processos capacitivos dos materiais utilizados. O gráfico de Nyquist obtido reflete os comportamentos dos eletrodos, com o eixo Z' representando a resistência real e o eixo Z'' associando-se à componente imaginária, relacionada aos processos de armazenamento de carga. A análise revelou variações significativas entre os materiais, indicando como suas propriedades influenciam diretamente o desempenho dos dispositivos.

A Figura 5.6 apresenta os diagramas de Nyquist dos seis eletrodos Os diagramas revelam duas regiões distintas: uma semicircular, associada à resistência de transferência de carga, e uma linear, relacionada à difusão de íons em baixas frequências.

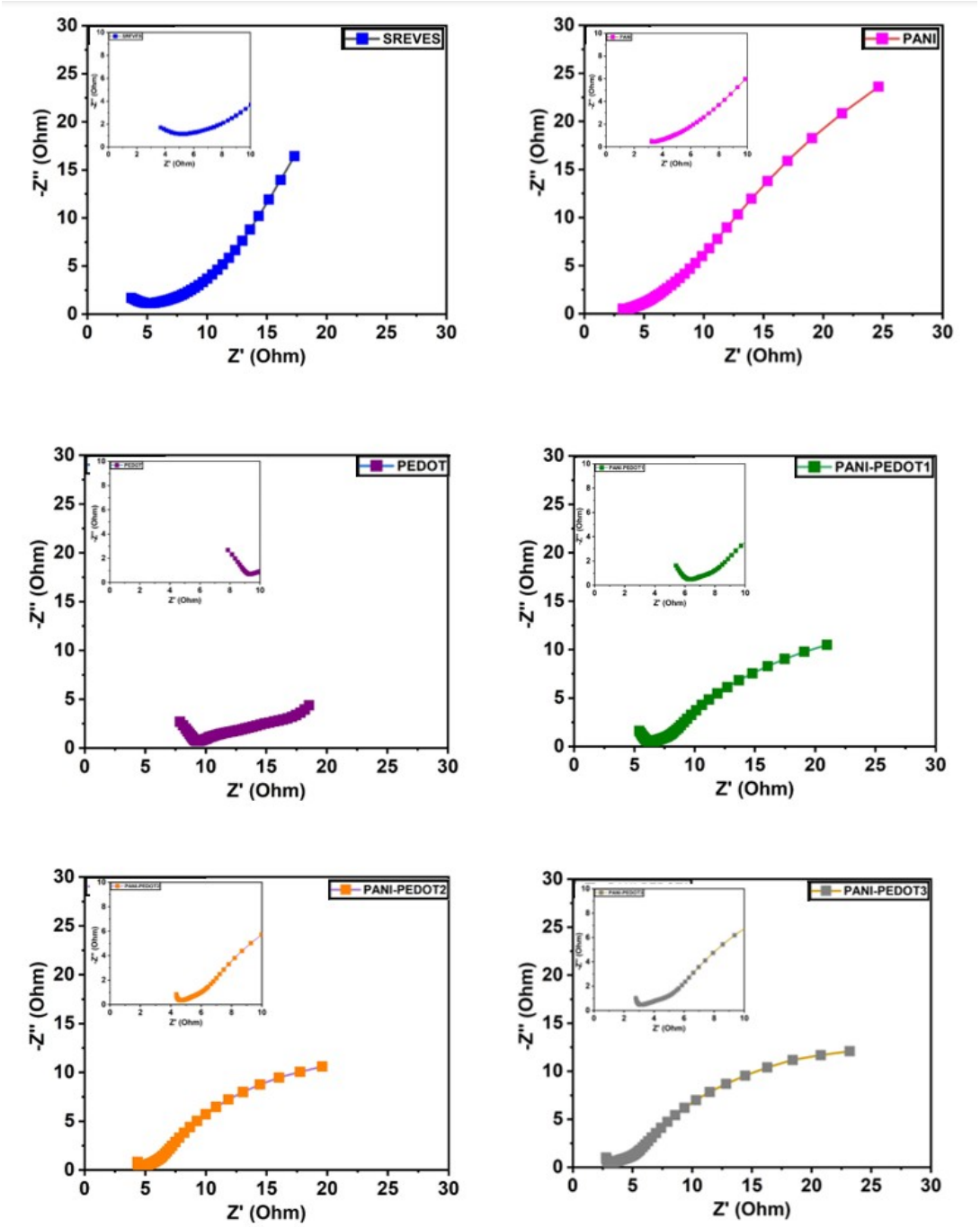


Figura 5.6: Espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos: SREVES, PEDOT, PANI, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3.

Em termos de resistência ôhmica, o PEDOT se destacou ao apresentar a menor impedância, indicando excelente condutividade elétrica e uma interface altamente eficiente para o transporte de carga. Essa característica confere ao PEDOT uma vantagem significativa em termos de rapidez na carga e descarga, tornando-o um candidato promissor para aplicações que exigem alta performance em sistemas de armazenamento de energia. Em contraste, o PANI apresentou uma impedância mais alta, sugerindo maior resistência ao fluxo de corrente. Essa resistência elevada pode ser atribuída à limitada condutividade do PANI puro, que, embora tenha uma capacidade de armazenamento de

carga superior devido às suas reações redox rápidas, não apresenta a mesma eficiência na transferência de carga em comparação com o PEDOT.

Os compósitos PANI-PEDOT, que combinam as propriedades de ambos os materiais, apresentaram um comportamento intermediário, com impedâncias menores que o PANI isolado, mas ainda superiores às do PEDOT. Isso indica que, ao combinar o PANI com o PEDOT, é possível otimizar a resposta eletroquímica, equilibrando a alta condutividade do PEDOT com a elevada capacidade de armazenamento de carga do PANI. Essa combinação resulta em um material com boa performance tanto em termos de capacitância quanto em termos de transferência de carga, tornando-o uma solução atraente para a construção de supercapacitores com alta eficiência e durabilidade.

Além disso, a análise do gráfico de Nyquist evidenciou uma inclinação característica nas regiões de baixa frequência, indicando a presença de processos difusivos típicos de supercapacitores. Isso sugere que, independentemente do material utilizado, todos os eletrodos investigados exibem comportamentos relacionados ao armazenamento de carga por meio de processos difusivos, um aspecto fundamental para o funcionamento eficiente dos dispositivos. Embora o PANI mostre uma maior resistência à transferência de carga, os compósitos de PANI com PEDOT apresentam uma resposta mais balanceada, o que pode resultar em um melhor desempenho em termos de eficiência e vida útil.

Portanto, a análise de EIS fornece uma visão clara das diferenças entre os materiais estudados, com o PEDOT isolado se destacando por sua excelente condutividade, mas com os compósitos PANI-PEDOT apresentando uma combinação ideal de alta capacitância e boa condutividade, o que sugere seu grande potencial para aplicações em supercapacitores de alto desempenho. Estes resultados indicam que futuras investigações podem focar na otimização das proporções entre os componentes dos compósitos para explorar ainda mais suas vantagens eletroquímicas e, assim, melhorar a performance dos supercapacitores.

Os resultados preliminares apresentados nesta seção foram fundamentais para o avanço da pesquisa, possibilitando a submissão e apresentação do artigo intitulado *Facile electro-co-polymerization of polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on flexible carbon fiber electrodes for supercapacitor applications*[Rangel et al., 2024].

A relevância desses resultados foram substânciais para defesa da banca de qualificação do mestrado, na qual se demonstrou que os dados obtidos apresentaram um desempenho promissor em comparação com estudos previamente publicados, conforme evidenciado na Tabela 5.3. Esses resultados reforçam o potencial da abordagem adotada e indicam a viabilidade de sua aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

5.2 Análise Eletroquímica dos Eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5

Foi realizada também a confecção e a análise eletroquímica dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5, com o objetivo de investigar a influência da razão molar entre PANI e PEDOT nas propriedades eletroquímicas dos materiais.

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização eletroquímica. Essas investigações contribuirão para consolidar as conclusões sobre a viabilidade dos eletrodos desenvolvidos, fornecendo subsídios para futuras otimizações e fortalecendo a proposta desta pesquisa no contexto do aprimoramento de supercapacitores baseados em polímeros condutores.

A principal motivação para a confecção dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 reside na necessidade de compreender o efeito das concentrações molares desses polímeros sobre o desempenho eletroquímico. A variação nas concentrações de PEDOT e PANI nos eletrodos visa explorar as propriedades eletroquímicas entre esses materiais e como essas interações podem otimizar as propriedades do sistema. A confecção dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 e suas respectivas análises eletroquímicas representam uma etapa crucial na segunda fase do projeto de pesquisa, cujo objetivo é aprofundar o entendimento sobre o comportamento dos materiais em supercapacitores.

Foram analisados os resultados obtidos a partir da eletropolimerização, voltametria cíclica (CV), carga-descarga galvanostática (CDG), capacitância específica (C_{esp}) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Através dessas investigações, busca-se compreender como as diferentes concentrações de PEDOT e PANI influenciam o comportamento do dispositivo ao longo de ciclos repetidos de carga e descarga, além de identificar as proporções ideais desses polímeros para otimizar a capacidade de armazenamento.

Portanto, a confecção e análise dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 são fundamentais para a evolução deste trabalho, pois possibilitam uma compreensão mais detalhada das interações entre os materiais. Para investigar as propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram confeccionados os seguintes eletrodos, conforme apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Montagem dos eletrodos PANI-PEDOT4 e 5

Eletrodo	Nome	Anilina (mol/L)	Edot (mol/L)	H_2SO_4 (mol/L)	Eletropolimerização
Eletrodo 7	PANI-PEDOT4	0,05	0,04	1	10 ciclos
Eletrodo 8	PANI-PEDOT5	0,05	0,05	1	10 ciclos

A Figura 5.7 apresenta os resultados da eletropolimerização, incluindo voltametria cíclica (CV), carga-descarga galvanostática (CDG), capacitância específica (C_{esp}) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

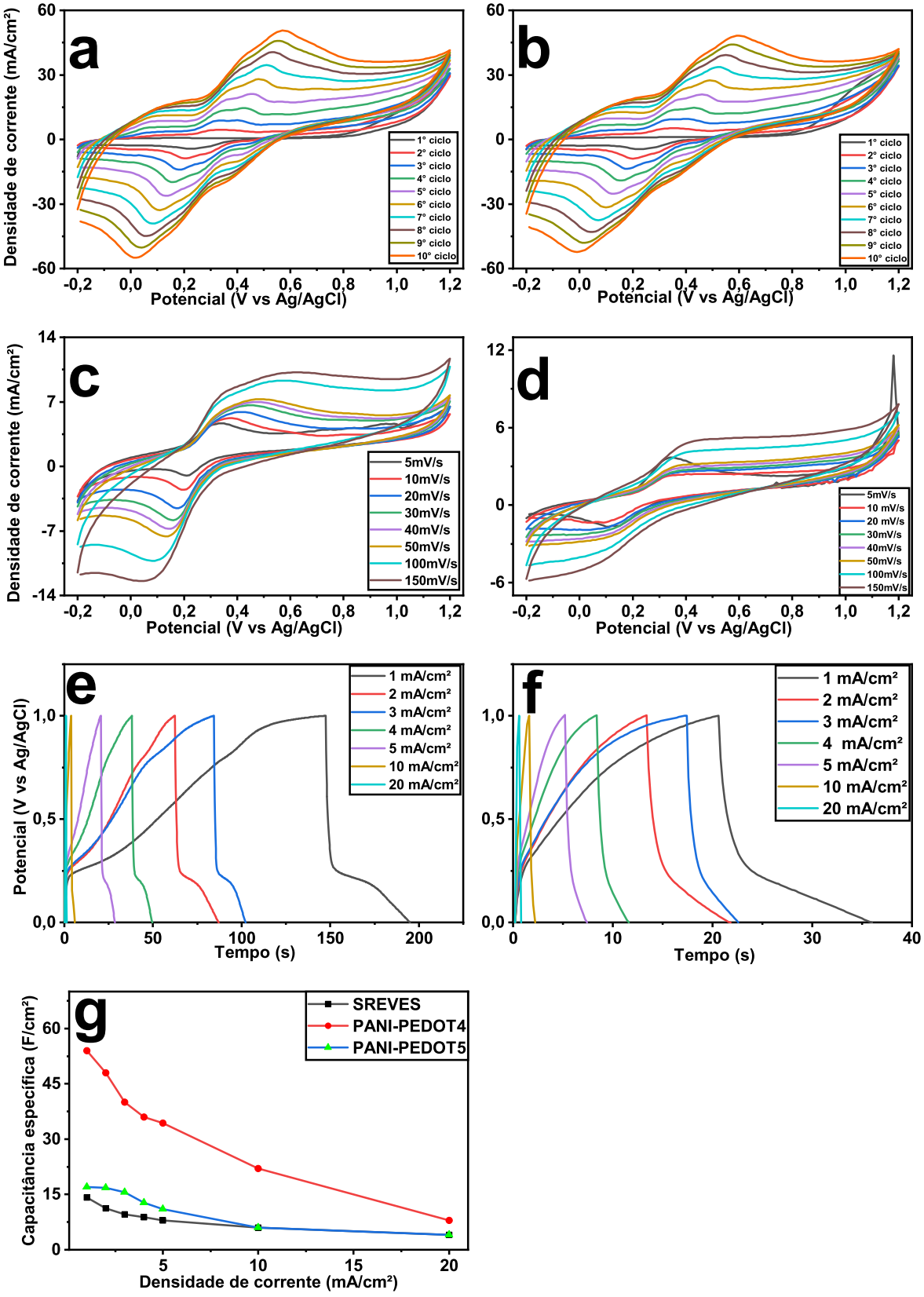


Figura 5.7: Eletropolimerização em 10 ciclos: (a) PANI-PEDOT4, (b) PANI-PEDOT5; Voltametria Cíclica: (c) PANI-PEDOT4, (d) PANI-PEDOT5; Carga e descarga Galvanostática: (e) PANI-PEDOT4, (f) PANI-PEDOT5; Capacitância especifica: SREVES, PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5

Nas Figuras 5.7 (a) e (b), observa-se a eletropolimerização dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 ao longo de 10 ciclos de deposição, com uma taxa de varredura constante de 100 mV/s. A solução eletrolítica utilizada foi o H_2SO_4, escolhida por proporcionar um equilíbrio eficiente entre a dinâmica das reações eletroquímicas e a eficácia da polimerização. A janela de potencial aplicada, de -0,2 a 1,2 V, permitiu a observação clara das reações de oxidação e redução. O crescimento linear do pico de corrente ao longo dos ciclos indica a deposição progressiva dos polímeros, confirmando a formação do filme polimérico. O processo de dopagem da PANI com PEDOT permite combinar suas propriedades eletroquímicas para formar um filme condutor com desempenho otimizado.

Após a eletrodeposição, os eletrodos foram lavados com água destilada e secos ao ar para remover resíduos da solução eletrolítica. A área ativa de deposição, de 1,0 cm^2, assegurou uniformidade no crescimento do filme polimérico.

As Figuras 5.7 (c) e (d) apresentam os resultados do teste de voltametria cíclica dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5, respectivamente. Os eletrodos foram submetidos a taxas de varredura crescentes, variando de 5 mV/s a 150 mV/s. Esse procedimento teve como objetivo analisar a resposta eletroquímica dos materiais, avaliando a transferência de carga e a influência das diferentes taxas sobre os picos de oxidação e redução. A variação da taxa de varredura permite identificar alterações nos mecanismos de armazenamento de carga, distinguindo comportamentos capacitivos de pseudocapacitivos.

Os picos de oxidação e redução observados nas curvas de voltametria cíclica estão associados aos processos redox característicos dos polímeros condutores PANI e PEDOT. Para a PANI, ocorrem transições entre suas diferentes formas de oxidação: leucoemeraldina (totalmente reduzida), emeraldina (semioxidada) e pernigranilina (totalmente oxidada), com troca simultânea de prótons e elétrons em meio ácido. Tais transições geram picos bem definidos, evidenciando o comportamento pseudocapacitivo relacionado aos processos faradaicos. No caso do PEDOT, os picos estão associados aos processos de dopagem e desdopagem da cadeia polimérica, acompanhados pela movimentação de contraíons no eletrólito. Embora essas reações sejam mais suaves em comparação à PANI, também contribuem para a resposta eletroquímica global dos eletrodos. A combinação desses polímeros resulta na formação de um filme copolimérico com comportamento eletroquímico multifásico, refletido nos múltiplos picos observados nos voltamogramas. Esse perfil revela a coexistência de mecanismos capacitivos e pseudocapacitivos, característicos da atuação sinérgica entre a PANI e o PEDOT.

Na Figura 5.7 (c), o eletrodo PANI-PEDOT4, obtido com 0,04 mol de PEDOT e 0,05 mol de PANI, foi testado com o intuito de avaliar se o aumento na concentração de PEDOT contribuiria para a melhoria da capacidade de armazenamento de carga. A curva obtida apresentou comportamento semelhante ao do eletrodo PANI-PEDOT1, destacando-se os picos de oxidação e redução em baixas

taxas de varredura. A 150 mV/s, a densidade de corrente variou entre -13,2 e 12 mA/cm², sugerindo que o aumento da concentração de PEDOT resultou em maior resistência à retenção de carga.

Já a Figura 5.7 (d) apresenta os resultados para o eletrodo PANI-PEDOT5, preparado com 0,05 mol de PEDOT e 0,05 mol de PANI. Esse eletrodo também apresentou picos de oxidação e redução da anilina em baixas taxas de varredura, como observado nos eletrodos anteriores. No entanto, a uma taxa de varredura de 5 mV/s, destacou-se um pico de oxidação mais pronunciado na faixa de 1,1 a 1,2 V. Além disso, observou-se uma redução na amplitude da janela de densidade de corrente, com valores mínimos e máximos de -5,9 e 7 mA/cm², respectivamente. Esse comportamento reforça a hipótese de que concentrações mais elevadas de PEDOT podem intensificar a resistência interna, reduzindo a eficiência de armazenamento de carga nos eletrodos.

Nas Figuras 5.7 (e) e (f), são apresentados os resultados dos testes de carga e descarga galvanostática (CDG) dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5. Os testes de CDG foram realizados variando a densidade de corrente entre 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 20 mA/cm².

Na Figura 5.7 (e), os dados obtidos para o eletrodo PANI-PEDOT4 indicam que o tempo de carga e descarga foi de 189 segundos sob uma densidade de corrente de 1 mA/cm². Esses resultados mostram uma queda no desempenho do eletrodo em comparação com os eletrodos PANI-PEDOT3 e PANI-PEDOT2, como ilustrado na Figura 5.3.

Por outro lado, a Figura 5.7 (f) mostra que o eletrodo PANI-PEDOT5 apresentou um tempo de carga e descarga de 37 segundos sob a mesma densidade de corrente de 1 mA/cm², significativamente inferior ao do PANI-PEDOT4. Esses resultados sugerem que o aumento da concentração de PEDOT resulta em uma redução na capacidade de armazenamento e retenção de carga do eletrodo. Embora os eletrodos PANI-PEDOT1, 2 e 3, com concentrações menores de PEDOT, apresentem maior condutividade e melhor capacidade de armazenamento, isso não ocorre com os eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5, nos quais se observa uma redução considerável no tempo de carga e descarga.

Além disso, como pode ser observado nas Figuras 5.7 (e) e (f), todos os eletrodos atingiram o potencial de 1 V, mas apresentaram uma queda de tensão significativa durante a descarga, estabilizando-se em torno de 0,3 V para o PANI-PEDOT4 e 0,4 V para o PANI-PEDOT5. Esse "voltage drop"pode ser atribuído à resistência interna do dispositivo, indicando perdas resistivas associadas às interfaces eletrodo-eletrólito e à condutividade dos materiais.

Na Figura 5.7 (g), são apresentados os resultados da capacitância específica (C_{esp}), calculada com base na equação 4.2. O eletrodo PANI-PEDOT4 obteve o maior valor de capacitância específica, igual a 54 F/cm^2 a uma densidade de corrente de 1 mA/cm^2. Por outro lado, o eletrodo PANI-PEDOT5 apresentou o valor mais baixo, de 16,8 F/cm^2 a 1 mA/cm^2. Esses resultados correspondem a uma queda de 89,2% para o PANI-PEDOT4 e de 96,64% para o PANI-PEDOT5, em comparação

com o melhor desempenho observado para o eletrodo PANI-PEDOT3, que alcançou 500 F/cm² a 2 mA/cm². Os resultados mostram que, embora os eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 apresentem uma capacitância específica mensurável, seus valores são inferiores aos alcançados pelos eletrodos PEDOT, PANI, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3, conforme detalhado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Capacitância específica em diferentes densidades de corrente dos eletrodos: SREVES, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2, PANI-PEDOT3, PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5.

J (mA/cm²)	SREVES (F/cm²)	PANI-PEDOT1 (F/cm²)	PANI-PEDOT2 (F/cm²)	PANI-PEDOT3 (F/cm²)	PANI-PEDOT4 (F/cm²)	PANI-PEDOT5 (F/cm²)
1	14,2	290,0	302,0	459,0	54,0	16,8
2	11,2	398,4	238,0	500,0	48,0	15,4
3	9,6	257,4	264,0	452,4	36,0	15,6
4	8,8	225,6	240,0	407,2	34,4	12,8
5	8,0	193,0	213,0	362,0	40,0	11,0
10	6,0	54,0	86,0	154,0	22,0	6,0
20	4,0	8,0	12,0	8,0	8,0	4,0

A comparação entre esses diferentes eletrodos sugere que, apesar do aumento na concentração de PEDOT nos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5, não houve um aumento proporcional na capacitância específica. Isso pode ser atribuído à alteração nas propriedades do filme polimérico resultante do processo de eletropolimerização, o que influencia diretamente a capacidade de armazenamento de carga do eletrodo. Essa redução, também pode estar relacionada a fatores como a distribuição não uniforme do PEDOT nos filmes ou à resistência maior à movimentação de cargas, o que diminui a eficácia no armazenamento de energia.

Essas informações são essenciais para entender como as modificações na composição dos eletrodos afetam seu desempenho eletroquímico. A análise da capacitância específica oferece uma visão importante sobre a eficiência dos eletrodos, fornecendo uma base para futuras otimizações, como a variação das proporções de PEDOT e PANI, ou ajustes nas condições de eletropolimerização, visando a maximização da capacitância.

Na Figura 5.8 são apresentados os resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5.

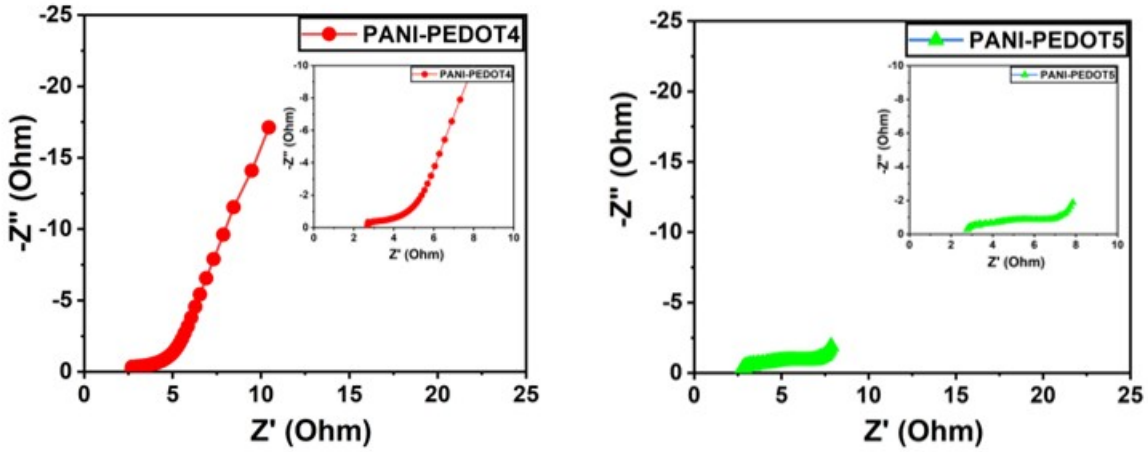


Figura 5.8: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5

Com base na explicação da Figura 4.4 (a) e (b), onde são apresentados o diagrama de Nyquist e o circuito de Randles, ambos aplicados a eletrodos com superfície porosa, podemos identificar três elementos principais: a resistência da solução (nº 1) em altas frequências, a impedância da interface entre o eletrodo e o eletrólito (nº 2) em frequências intermediárias, presentes nos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5. No entanto, a impedância dos poros do eletrodo em baixas frequências (nº 3) é observada apenas no eletrodo PANI-PEDOT4. No eletrodo PANI-PEDOT5, a impedância em baixa frequência é muito menor quando comparada aos demais eletrodos, o que indica uma menor dificuldade para a passagem dos íons.

Essa impedância em baixa frequência está relacionada à porosidade do eletrodo, que dificulta a passagem dos íons da solução, especialmente durante o processo de difusão. Esse fenômeno é representado pela inclinação de 45º da linha na região 3 do diagrama (a) da Figura 4.4, indicando a resposta difusiva dos íons na matriz porosa do eletrodo.

Uma possível explicação para os comportamentos observados nos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 é a formação inadequada do filme polimérico durante a eletropolimerização. Acredita-se que, com o aumento da concentração de PEDOT, o filme formado não tenha atingido uma morfologia ideal, resultando em uma maior resistência ao acúmulo e à movimentação de cargas. Essa inadequação é evidenciada pelo comportamento do eletrodo durante os ciclos de carga e descarga, onde, embora o eletrodo atinja o potencial desejado de 1V durante o processo de carga, ocorre uma queda abrupta durante a descarga, resultando em um "voltage drop"para aproximadamente 0,3 V para o PANI-PEDOT4 e 0,4 V para o PANI-PEDOT5.

A queda de potencial observada sugere que o filme polimérico não foi formado de maneira otimizada, possivelmente devido a uma relação desfavorável entre o número de ciclos de eletropolimerização e a concentração de PEDOT. Esses resultados indicam que a qualidade e a formação

do filme polimérico estão intimamente relacionadas ao desempenho eletroquímico dos eletrodos, impactando a eficiência de carga e a estabilidade durante o processo de descarga.

Portanto, é plausível afirmar que a inadequada formação do filme polimérico no eletrodo PANI-PEDOT5 contribui para o comportamento observado na queda de potencial durante a descarga. Essa hipótese reforça a necessidade de otimização dos parâmetros de eletropolimerização, visando garantir uma formação mais uniforme e estável do filme, o que pode resultar em uma melhor retenção e distribuição das cargas, elevando a eficácia dos eletrodos.

A eficiência coulômbica é um indicador essencial para avaliar a reversibilidade e o desempenho dos eletrodos em supercapacitores. Ela reflete a capacidade do dispositivo de armazenar e liberar carga de forma eficaz durante os ciclos de carga e descarga, sendo especialmente importante para entender a eficácia do material utilizado. A eficiência coulômbica foi determinada após dois ciclos de carga e descarga a uma densidade de corrente de 1 mA/cm^2, utilizando o eletrólito H_2SO_4 1 $mol \cdot L^{-1}$. A tabela a seguir apresenta os resultados de eficiência coulômbica para os eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5.

A Tabela 5.6 mostra que os eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 apresentaram eficiências coulômbicas de 78,67% e 90,65%, respectivamente. Esses valores indicam uma boa reversibilidade durante os ciclos de carga e descarga, com destaque para o eletrodo PP5, que atingiu uma eficiência superior a 90%.

Tabela 5.6: Eficiência coulômbica dos eletrodos em sistema de três eletrodos, determinada após dois ciclos de carga e descarga a 1 mA/cm^2 em H_2SO_4 1 $mol \cdot L^{-1}$.

Eletrodo	Eficiência Coulômbica (%)
PANI-PEDOT4	78,67
PANI-PEDOT5	90,65

Embora o aumento na concentração de PEDOT nos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 tenha sido inicialmente planejado para melhorar simultaneamente a eficiência coulômbica e a capacitância específica, os resultados mostraram que esse aumento não se traduziu em um ganho proporcional na capacidade de armazenamento de carga. Esse comportamento pode estar associado a fatores como a formação inadequada do filme polimérico, a distribuição não uniforme do PEDOT nos eletrodos e o aumento na resistência à movimentação de cargas.

Portanto, mesmo com a alta eficiência coulômbica observada, especialmente no eletrodo PANI-PEDOT5, os dados sugerem que ainda há necessidade de ajustes nos parâmetros de eletropolimerização. Melhorias na morfologia e na uniformidade do filme podem contribuir significativamente para um desempenho mais equilibrado, unindo elevada eficiência coulômbica e maior capacitância específica nos eletrodos.

5.3 Resultados Finais

Nesta subseção, será apresentada a análise detalhada das características eletroquímicas, morfológicas e estruturais dos oito eletrodos estudados, os quais foram eletropolimerizados com 30 ciclos. O objetivo desta análise é investigar o impacto do aumento no número de ciclos de eletropolimerização sobre as propriedades dos eletrodos, especialmente em relação à formação do filme polimérico, à estabilidade, à condutividade e à eficiência de armazenamento de carga.

Até o momento, os eletrodos foram eletropolimerizados com 10 ciclos, e os resultados obtidos forneceram *insights* importantes sobre o comportamento dos materiais em questão. No entanto, a decisão de aumentar para 30 ciclos de eletropolimerização visa explorar mais profundamente o efeito de um processo de polimerização prolongado. A expectativa é que esse aumento no número de ciclos proporcione uma formação de filme mais uniforme e estável, permitindo um melhor desempenho eletroquímico, principalmente em termos de capacitância específica, resposta a variações de corrente e estabilidade a longo prazo.

A análise dos eletrodos PANI, PEDOT e suas combinações (PANI-PEDOT1 a PANI-PEDOT5) após 30 ciclos permitirá uma avaliação mais rigorosa das mudanças nas suas propriedades estruturais e eletroquímicas. Além disso, o comportamento das interfaces entre os materiais poliméricos e os eletrólitos será investigado para compreender como essas interfaces podem afetar o desempenho do dispositivo, especialmente em relação à eficiência na transferência de carga, ao tempo de resposta e à resistência interna.

Através dessa investigação, esperamos obter uma compreensão mais completa do efeito do número de ciclos de eletropolimerização no desempenho dos eletrodos e fornecer uma base sólida para otimizações futuras. Esses resultados serão fundamentais para a avaliação da viabilidade de cada eletrodo para aplicações em supercapacitores, contribuindo para a proposta desta pesquisa de aprimorar o desempenho dos dispositivos baseados em polímeros condutores.

Na Tabela 5.7, são apresentados os detalhes da montagem dos eletrodos utilizados para a eletropolimerização com 30 ciclos. Os eletrodos variam em suas composições, envolvendo diferentes concentrações de anilina e EDOT, e foram preparados em uma solução de H_2SO_4. Essa configuração permite observar as variações no desempenho eletroquímico resultantes das diferentes concentrações de PEDOT e PANI nos revestimentos, com o objetivo de identificar as condições ideais de fabricação para melhorar as propriedades de armazenamento e estabilidade dos supercapacitores.

Tabela 5.7: Confecção dos Eletrodos de Trabalho Eletropolimerizados em 30 Ciclos.

Eletrodo	Nome	Anilina (M)	EDOT (M)	H_2SO_4 (M)
Eletrodo 9	PEDOT	0	0,01	1
Eletrodo 10	PANI	0,05	0	1
Eletrodo 11	PANI-PEDOT1	0,05	0,01	1
Eletrodo 12	PANI-PEDOT2	0,05	0,02	1
Eletrodo 13	PANI-PEDOT3	0,05	0,03	1
Eletrodo 14	PANI-PEDOT4	0,05	0,04	1
Eletrodo 15	PANI-PEDOT5	0,05	0,05	1

A Figura 5.9 apresenta a eletropolimerização realizada em 30 ciclos de deposição, considerados suficientes para estabilizar o sistema e garantir reações superficiais eficazes. A taxa de varredura foi de 100 mV/s, adequada à solução de H_2SO_4, equilibrando a velocidade das reações eletroquímicas e a polimerização [Babu et al., 2018]. A janela de potencial aplicada foi de -0,2 a 1,2 V, onde as reações de oxidação e redução foram observadas. O processo foi conduzido com o potencióstato IVIUM COMPACTSTAT em modo de três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e contra-eletrodo (CE).

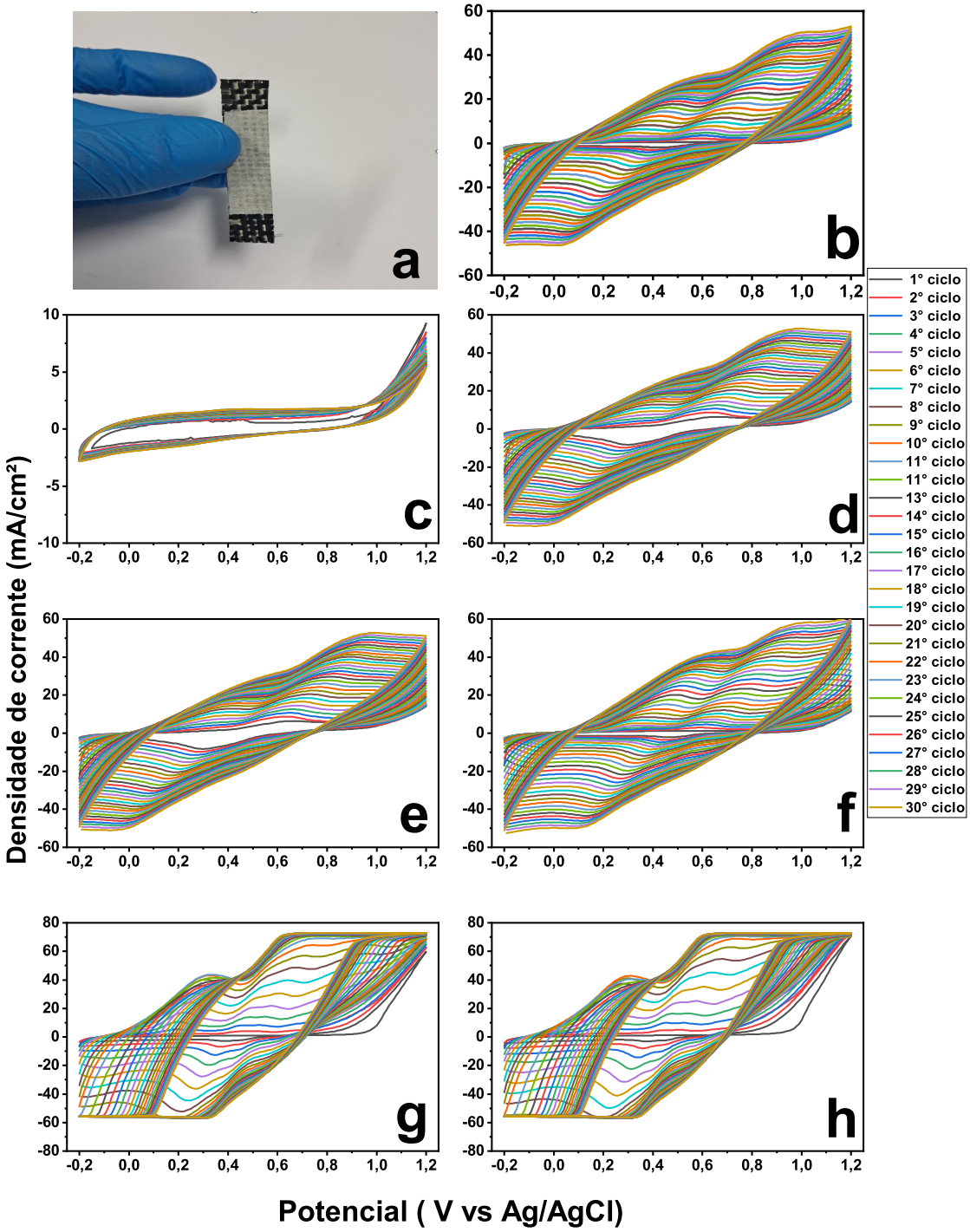


Figura 5.9: Eletrodo de Fibra de carbono: (a) SREVES, Eletropolimerização em 30 ciclos dos eletrodos: (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2, (f) PANI-PEDOT3, (g) PANI-PEDOT4 e (h) PANI-PEDOT5.

Na Figura 5.9 (a), é mostrado o eletrodo SREVES, que não possui revestimento, servindo como referência para os eletrodos utilizados nos experimentos desta seção. Este eletrodo ilustra a condição inicial, sem a presença de polímeros condutores, permitindo comparações diretas com os outros eletrodos revestidos.

A Figura 5.9 (b) exibe o eletrodo PANI, formado a partir do polímero anilina (PANI). Com o aumento no número de ciclos de deposição, observa-se um desenvolvimento progressivo do filme polimérico, evidenciado pela aparição de picos mais definidos nas curvas de varredura cíclica. Esses picos indicam um crescimento mais pronunciado do filme, refletindo uma maior uniformidade e qualidade do revestimento. Já a Figura 5.9 (c) mostra o eletrodo PEDOT, onde a janela de densidade de corrente é significativamente mais estreita em comparação com o eletrodo PANI.

Na Figura 5.9 (d), é apresentado o eletrodo PANI-PEDOT1, uma combinação dos polímeros PANI e PEDOT. A interação entre esses dois polímeros resulta em um filme polimérico de desempenho superior em relação aos filmes formados por cada polímero isoladamente. A janela de densidade de corrente experimenta um aumento considerável, indicando uma melhora substancial nas propriedades eletroquímicas do filme devido à sinergia entre PANI e PEDOT.

A Figura 5.9 (e) exibe o eletrodo PANI-PEDOT2, que, embora apresente características semelhantes ao PANI-PEDOT1, exibe uma leve melhoria na estabilidade do processo de eletropolimerização. A janela de densidade de corrente alcança valores mais elevados, refletindo uma maior estabilidade na formação do filme, o que sugere um processo de deposição mais controlado.

Na Figura 5.9 (f), o eletrodo PANI-PEDOT3 apresenta uma maior uniformidade nas curvas de deposição, com menores espaçamentos entre as linhas, o que sugere uma estabilidade cíclica superior em comparação com as composições anteriores. Essa uniformidade é um indicativo de um processo de deposição mais estável e controlado, resultando em um filme de qualidade superior.

Por outro lado, nas Figuras 5.9 (g) e (h), as composições PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 mostram maior espaçamento entre as curvas de deposição, o que indica que o processo de eletropolimerização não atingiu uma estabilização completa. Isso sugere que o número de ciclos de deposição pode não ter sido suficiente para garantir a formação de um filme polimérico consistente e bem estruturado.

Em suma, as composições PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3 apresentaram os melhores resultados em termos de deposição, evidenciando uma interação mais eficiente entre os polímeros. Esses filmes se destacam pela uniformidade e pelo controle do processo, que pode resultar em propriedades eletroquímicas superiores. Em contraste, as composições PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 revelaram desafios na estabilização do processo de eletropolimerização, o que comprometeu a qualidade dos filmes e seu desempenho eletroquímico. Esses resultados sugerem que o controle preciso da proporção entre os polímeros é essencial para a formação de filmes poliméricos.

5.3.1 Voltametria Cíclica (CV)

A Figura 5.10 apresenta a análise dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos: (a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI- PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2, (f) PANI-PEDOT3, (g) PANI-PEDOT4 e (h) PANI-PEDOT5, obtidos para variações de taxa de varredura de 5 a 150 mV/s.

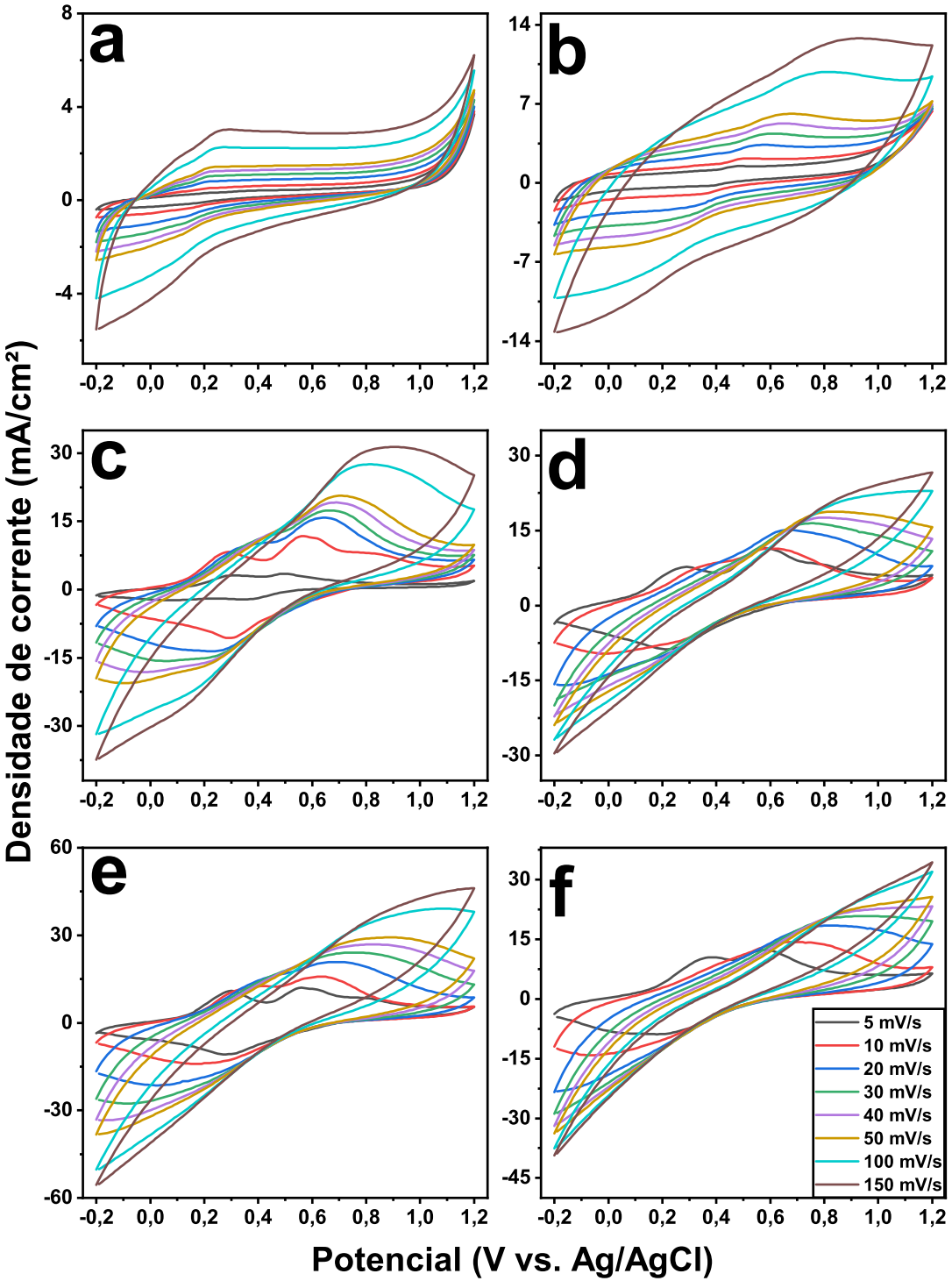


Figura 5.10: Voltametria Cíclica dos eletrodos: (a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2, (f) PANI-PEDOT3, (g) PANI-PEDOT4 e (h) PANI-PEDOT5

Na Figura 5.10(a), referente ao eletrodo SREVES, o voltamograma revela um comportamento típico de um capacitor ideal, com uma curva retangular, indicando a predominância de processos de dupla camada elétrica. A ausência de picos redox bem definidos aponta para a natureza capacitiva do material, sem reações faradaicas significativas. A corrente aumenta linearmente com a taxa de varredura, sugerindo alta área superficial e boa condutividade iônica, o que permite uma resposta rápida às variações de potencial.

Na Figura 5.10 (b), o voltamograma do eletrodo PANI apresenta picos redox bem definidos, característicos de um comportamento pseudocapacitivo. Esses picos, tanto anódico quanto catódico, são indicativos de transições de oxidação e redução do polímero, com uma separação entre os picos que sugere um processo quase-reversível controlado pela difusão de íons. A presença desses picos confirma que o PANI armazena energia por meio de reações redox, caracterizando-o como um material pseudocapacitivo.

Na Figura 5.10 (c), o voltamograma do PEDOT revela picos redox mais amplos e menos definidos quando comparado ao PANI. Isso sugere uma menor condutividade eletrônica ou uma cinética de reação mais lenta, como indicado pela intensidade reduzida. A largura dos picos sugere que o PEDOT apresenta uma difusão limitada de íons, o que afeta sua capacidade de armazenamento de carga e sua performance em comparação ao PANI.

Na Figura 5.10 (d), o voltamograma do eletrodo PANI-PEDOT1 mostra um comportamento intermediário entre os eletrodos PANI e PEDOT puros. Embora picos redox sejam observados, eles são menos definidos do que os do PANI, e a área sob a curva é maior do que a do PEDOT puro, indicando um aumento na capacidade de armazenamento de carga. A interação entre os dois polímeros começa a se manifestar, mas a composição ainda não apresenta a otimização necessária para um desempenho superior.

O voltamograma da Figura 5.10 (e), referente ao eletrodo PANI-PEDOT2, apresenta um comportamento similar ao do PANI-PEDOT1, mas com uma área maior sob a curva, sugerindo uma melhoria na capacitância do material. A interação entre os dois polímeros parece ter se aprimorado, resultando em um aumento no desempenho eletroquímico, embora os picos redox ainda não estejam totalmente definidos.

Na Figura 5.10 (f), o voltamograma do eletrodo PANI-PEDOT3 exibe picos redox bem definidos e intensos, sugerindo uma interação otimizada entre os polímeros. A área sob a curva também é maior, o que indica um melhor desempenho eletroquímico. A maior definição dos picos reflete uma sinergia mais eficaz entre os materiais, resultando em maior condutividade e capacidade de armazenamento de carga.

O voltamograma da Figura 5.10 (g), correspondente ao eletrodo PANI-PEDOT4, apresenta um comportamento semelhante ao de PANI-PEDOT3, mas com uma área ainda maior sob a curva.

Esse aumento sugere uma melhoria adicional na capacitância e no desempenho eletroquímico, com picos redox bem definidos e uma interação eficiente entre os polímeros, o que contribui para um desempenho superior em comparação aos eletrodos anteriores.

Na Figura 5.10 (h), o voltamograma do eletrodo PANI-PEDOT5 mostra picos redox mais largos e menos definidos, sugerindo que a interação entre os polímeros não foi otimizada nesta composição. A área sob a curva é menor, indicando um desempenho eletroquímico inferior em comparação com as composições anteriores. Isso sugere que a proporção entre os materiais não é ideal, o que compromete a capacidade de armazenamento de carga e a condutividade do eletrodo.

A comparação geral entre os voltamogramas revela que os eletrodos PANI-PEDOT3 e PANI-PEDOT4 apresentam o melhor desempenho, com picos redox bem definidos e áreas maiores sob as curvas. Essas composições possuem a interação mais eficiente entre os polímeros, resultando em um aumento na capacitância e no armazenamento de carga. Por outro lado, o PANI-PEDOT5 mostra um desempenho inferior, com picos mais largos e uma área menor, sugerindo que a interação entre os polímeros não foi suficientemente otimizada.

5.3.2 Carga-Descarga Galvanostática (CDG)

Os testes de carga-descarga galvanostática (CDG) foram realizados variando a densidade de corrente entre 1 a 20 mA/cm^2, mantendo a janela de potencial constante em 0,8 V, conforme observado nas análises de voltametria cíclica. A análise dos resultados revela o impacto dos revestimentos nos eletrodos, incluindo os materiais não revestidos (SREVES) e os compostos com polímeros condutores como PANI (Polianilina) e PEDOT (Poli(3,4-etileno-dioxitiofeno)). Além disso, foram testados compósitos de PANI e PEDOT em diferentes proporções: PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2, PANI-PEDOT3, PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5, visando otimizar o desempenho eletroquímico e a capacidade de armazenamento de carga.

A análise das curvas de CDG dos eletrodos, apresentadas na Figura 5.11, mostra como a composição dos revestimentos influencia diretamente a capacidade de armazenamento de carga, a eficiência de retenção e o comportamento eletroquímico durante os ciclos. Os resultados destacam a importância da interação entre os materiais para melhorar o desempenho dos supercapacitores, principalmente em relação à eficiência de carga e descarga, e à estabilidade ao longo dos ciclos.

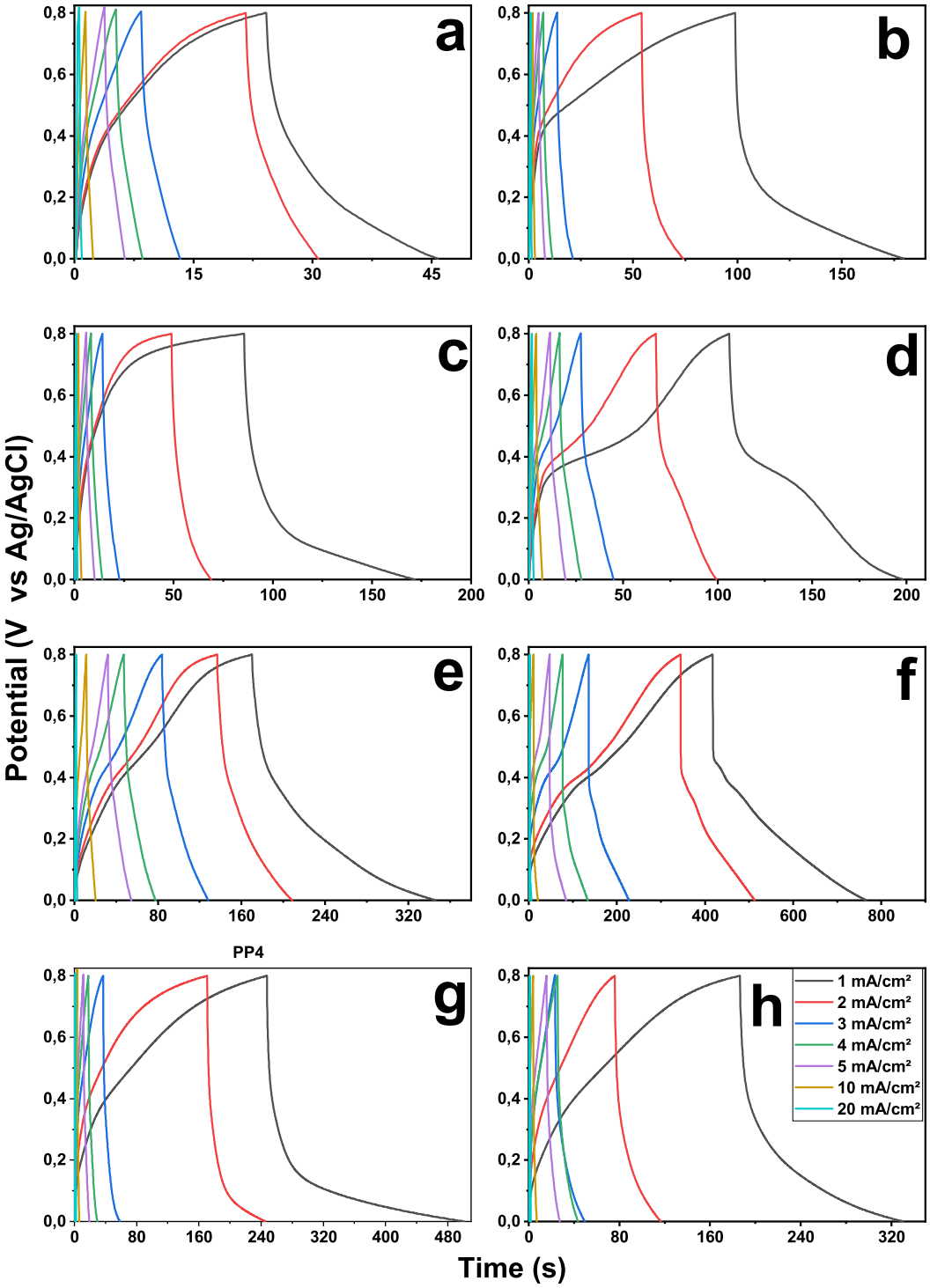


Figura 5.11: CGD dos 6 eletrodos: (a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2, (f) PANI-PEDOT3, (g) PANI-PEDOT4 e (h) PANI-PEDOT5

Iniciando pela Figura 5.11 (a), que apresenta o desempenho do SREVES (eletrodo não revestido), observa-se que a curva de carga apresenta um aumento rápido, seguido de uma descarga igualmente rápida. Esse comportamento é característico de eletrodos com área superficial limitada e condutividade restrita, o que resulta em uma capacitância específica reduzida e uma baixa capa-

cidade de retenção de carga. A descarga rápida sugere uma eficiência baixa na liberação de energia, o que compromete a viabilidade do SREVES em aplicações que exigem alta capacidade de armazenamento e baixa resistência interna.

A estrutura porosa da fibra de carbono (FC) no SREVES oferece uma boa área superficial para a adsorção de íons do eletrólito, mas a capacidade de retenção de carga é limitada pela condutividade elétrica da FC pura. Isso resulta em uma resistência interna relativamente alta, afetando negativamente a eficiência do dispositivo.

Ao comparar com o PANI, mostrado na Figura 5.11 (b), nota-se uma melhoria substancial. A natureza pseudocapacitiva do PANI, derivada das reações redox reversíveis do polímero, confere ao eletrodo uma capacidade de retenção de carga significativamente maior. A curva de carga se torna mais suave, refletindo um processo de armazenamento mais eficiente, e a descarga ocorre de forma mais gradual, indicativa de uma maior retenção de energia. Embora o PANI apresente uma performance superior ao SREVES, ainda assim ele não atinge o potencial máximo de desempenho, dado que sua condutividade interna não é ideal para maximizar o fluxo de carga durante os processos de carga e descarga.

Avançando para a Figura 5.11 (c), o PEDOT demonstra uma performance ainda mais robusta. Este polímero condutor, devido à sua alta condutividade elétrica, propicia um comportamento eletroquímico mais eficiente, resultando em curvas de carga e descarga mais longas e suaves. A maior estabilidade e condutividade do PEDOT melhoram a eficiência do processo de armazenamento, permitindo que o eletrodo retenha uma quantidade maior de carga em comparação ao PANI e SREVES. Contudo, embora o PEDOT apresente uma boa performance, o efeito sinérgico entre PANI e PEDOT em compósitos mostra-se ainda mais promissor.

Em relação aos compósitos PANI-PEDOT1, na Figura 5.11 (d), o PANI-PEDOT1 demonstra uma melhoria substancial sobre os materiais individuais. A combinação de PEDOT e PANI resulta em um aumento significativo na capacidade de armazenamento de carga, com tempos de carga e descarga mais longos, indicando que o material combinado é mais eficiente em armazenar e liberar energia. A curva de carga mais suave e a descarga mais gradual refletem uma interação otimizada entre os dois polímeros, que potencializa a condutividade e a capacitância do sistema, embora ainda haja uma margem de melhoria.

A Figura 5.11 (e), representando o PANI-PEDOT2, revela um pequeno incremento na performance, que pode ser atribuído à maior concentração de PEDOT. Com uma concentração de PEDOT mais alta, o compósito apresenta uma curva de carga mais suave e uma maior retenção de carga durante a descarga. No entanto, a melhoria não é tão pronunciada, sugerindo que a adição de PEDOT em concentrações mais elevadas ainda não gera o efeito desejado em termos de maximização da capacidade de armazenamento, possivelmente devido a um equilíbrio subótimo entre os dois

materiais.

O compósito PANI-PEDOT3, ilustrado na Figura 5.11 (f), apresenta um desempenho destacado, evidenciado pelos tempos de carga e descarga significativamente mais longos em comparação com os compósitos anteriores. A concentração otimizada de PEDOT (0.03 mol) neste compósito resulta em um equilíbrio ideal entre a condutividade proporcionada pelo PEDOT e a capacitância pseudocapacitiva do PANI, o que maximiza a eficiência do eletrodo. A curva de carga suave, combinada com a descarga gradual, sugere uma capacidade excelente de retenção de carga e uma eficiência superior de liberação de energia, tornando este compósito o mais eficiente entre os avaliados.

A Figura 5.11 (g), referente ao PANI-PEDOT4, mostra uma diminuição no desempenho em relação ao PANI-PEDOT3. O aumento da concentração de PEDOT resulta em uma resistência interna mais elevada, evidenciada pela curva de carga mais inclinada e pela aceleração da descarga. Isso implica que a maior quantidade de PEDOT pode ter gerado uma resistência excessiva, prejudicando o desempenho do eletrodo. A eficiência do armazenamento de carga é comprometida pela maior dificuldade de condução elétrica, demonstrando a necessidade de um balanceamento adequado da concentração de PEDOT para otimizar o desempenho.

Na Figura 5.11 (h), o PANI-PEDOT5 exibe a menor performance entre todos os compósitos analisados. A curva de carga mais acentuada e a descarga rápida indicam uma resistência interna elevada, provavelmente devido ao excesso de PEDOT. Esse aumento da resistência interna compromete a capacidade do compósito de armazenar carga de maneira eficiente, resultando em uma liberação de energia muito rápida. Este comportamento reforça a ideia de que o excesso de PEDOT não apenas afeta a condutividade elétrica, mas também prejudica a eficiência do processo de armazenamento e retenção de carga.

Em síntese, a análise das curvas de carga e descarga galvanostática demonstra que a combinação de PANI e PEDOT oferece vantagens consideráveis em relação aos materiais individuais. O compósito PANI-PEDOT3, com uma concentração otimizada de PEDOT, destaca-se por sua superioridade em termos de capacidade de armazenamento de carga, eficiência de retenção e liberação gradual de energia. A análise também destaca a importância de otimizar a concentração de PEDOT para evitar a resistência interna excessiva, que pode prejudicar o desempenho global do supercapacitor.

A Figura 5.12 apresenta a capacitância específica (Cesp) dos eletrodos eletropolimerizados em 30 ciclos. Esses dados servirão para comparação com os dados obtidos com eletrodos eletropolimerizados em 10 ciclos.

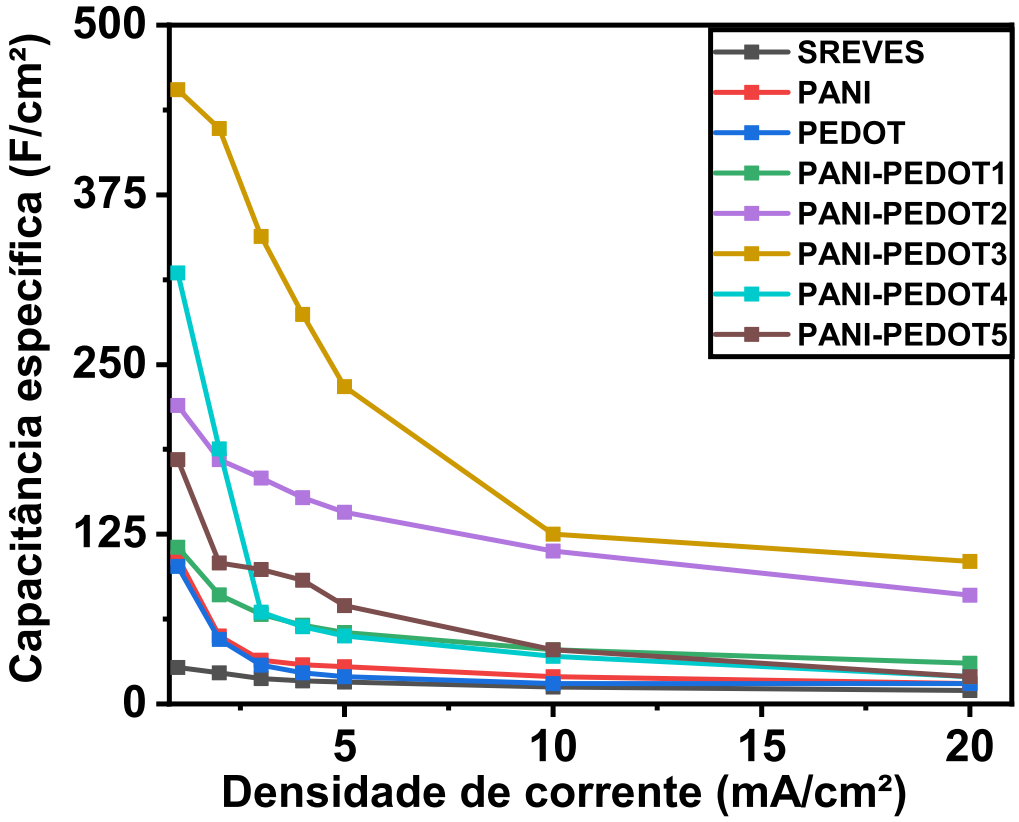


Figura 5.12: Capacitância específica eletrodos 30 ciclos:(a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2, (f) PANI-PEDOT3, (g) PANI-PEDOT4 e (h) PANI-PEDOT5

A Figura 5.12 apresenta a capacitância específica (Cesp) dos oito eletrodos analisados, destacando sua variação em função dos diferentes revestimentos e concentrações de polímeros.

O eletrodo SREVES foi utilizado como referência, exibindo capacitâncias específicas entre 10 e 27 F/cm². O eletrodo revestido com PEDOT apresentou uma Cesp de 107,75 F/cm² a 1 mA/cm², indicando uma melhora significativa no desempenho. Em contraste, os eletrodos PANI, PEDOT1, PANI-PEDOT2 e PANI-PEDOT3 mostraram um aumento progressivo na capacitância, com valores de 101,25 F/cm², 115,5 F/cm², 220 F/cm² e 452 F/cm², respectivamente.

O eletrodo PANI-PEDOT3, revestido com 0,03 mol de PEDOT e 0,05 mol de PANI, obteve um desempenho excepcional, com capacitância mínima de 15 F/cm² e máxima de 452,5 F/cm² a 1 mA/cm². Além disso, apresentou valores de 423,75 F/cm² a 2 mA/cm² e 344 F/cm² a 3 mA/cm².

Os resultados dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 foram inferiores aos do PANI-PEDOT3, mas ainda superiores aos dos demais eletrodos quando comparados na densidade de corrente de 1 mA/cm². Isso sugere que o aumento da quantidade de ciclos na eletropolimerização influencia a capacidade de armazenamento de carga do eletrodo de fibra de carbono, aumentando desempenho geral em concentrações mais altas de PEDOT.

Esses resultados indicam que a combinação de PEDOT e PANI maximiza a capacidade de armazenamento de carga, tornando o eletrodo PANI-PEDOT3 um candidato promissor para aplicações avançadas em supercapacitores. As capacitâncias específicas foram calculadas com base nos dados obtidos no teste de CDG, conforme resumido na Tabela 5.5

Tabela 5.8: Capacitância específica dos eletrodos SEM REVES, PANI, PEDOT, PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT2, PANI-PEDOT3, PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 eletropolimerizados em 30 ciclos

J (mA/cm^2)	SREVES	PANI	PEDOT	PANI -PEDOT1	PANI -PEDOT2	PANI -PEDOT3	PANI -PEDOT4	PANI -PEDOT5
1	27,00	101,25	107,75	115,50	220,00	452,50	317,50	180,00
2	23,00	47,50	50,00	80,50	180,00	423,75	188,00	103,75
3	18,75	28,50	32,25	66,00	166,50	344.25	67,50	99,00
4	17,10	23,00	29,00	58,00	152,00	287,00	57,00	91,00
5	16,25	20,00	27,50	52,50	141,25	233,75	50,00	72,50
10	12,50	17,00	20,00	40,00	112,50	125,00	35,00	40,00
20	10,00	15,00	15,00	30,00	80,00	105,00	20,00	20,00

A Tabela 5.9 apresenta os valores de eficiência coulômbica obtidos para os eletrodos SREVES, PEDOT, PANI e os compósitos PANI-PEDOT1 a PANI-PEDOT5, após 30 ciclos de eletropolimerização. Os dados foram obtidos a partir da razão entre as cargas de descarga e carga durante os ensaios de CDG, realizados a uma densidade de corrente de 1 mA/cm^2.

Tabela 5.9: Eficiência coulômbica dos eletrodos com 30 ciclos de eletropolimerização, determinada após dois ciclos de carga e descarga a 1 mA/cm^2 em H_2SO_4 1 $mol \cdot L^{-1}$.

Eletrodo	Eficiência Coulômbica (%)
SREVES	75,95
PEDOT	83,77
PANI	78,24
PANI-PEDOT1	75,84
PANI-PEDOT2	75,25
PANI-PEDOT3	75,74
PANI-PEDOT4	72,00
PANI-PEDOT5	79,44

A análise dos dados mostra que todos os eletrodos apresentaram eficiências coulômbicas superiores a 70%, o que indica uma boa reversibilidade dos processos de carga e descarga. Os eletrodos PEDOT e PANI-PEDOT5 se destacaram com os maiores valores de eficiência, 83,77% e 79,44%, respectivamente. Esses resultados sugerem que, apesar do aumento da quantidade de ciclos de eletropolimerização, não houve perdas significativas na estabilidade do processo eletroquímico. No entanto, observa-se que os eletrodos PANI-PEDOT1 a PANI-PEDOT4 apresentaram eficiências próximas ou inferiores à do eletrodo de PANI puro, indicando que a simples adição de PEDOT, sem a devida otimização da morfologia do filme, pode não resultar em ganhos expressivos de eficiência

eletroquímica. Esses dados reforçam a importância do controle das condições de deposição para maximizar a performance dos eletrodos compósitos.

5.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Figura 5.13 exibe os diagramas de Nyquist obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), que revelam o comportamento eletroquímico das amostras de eletrodos eletropolimerizados em 30 ciclos.

O eletrodo sem revestimento apresenta baixa resistência à transferência de carga e rápida mobilidade eletrônica, evidenciada pela pequena dimensão do semicírculo em altas frequências e pela inclinação da linha reta em baixas frequências. Esta inclinação indica um processo de difusão iônica sem limitações significativas, caracterizando um bom desempenho eletroquímico.

Ao revestir o eletrodo com PEDOT, observa-se um aumento na resistência na interface eletrodo/eletrólito, refletido em um semicírculo maior, sugerindo que a presença do polímero pode limitar a transferência de carga. Esse aumento na resistência ocorre devido à natureza do PEDOT, que pode criar uma barreira para a movimentação de cargas em comparação ao eletrodo não revestido. O eletrodo de PANI exibe características associadas a processos de difusão iônica, evidenciadas pela linha reta inclinada na região de baixa frequência, o que sugere mobilidade iônica restrita. Isso indica que o PANI limita a capacidade de transporte de íons, mas ainda assim apresenta um desempenho eletroquímico satisfatório, com resposta adequada às condições experimentais adotadas.

O eletrodo PANI-PEDOT1 apresenta uma redução na resistência, evidenciada por um semicírculo menor, sugerindo que a combinação de PEDOT com PANI resulta em um equilíbrio aprimorado entre condutividade e difusão iônica, proporcionando um desempenho melhor do que os eletrodos individuais. O PANI-PEDOT2 demonstra um comportamento otimizado, combinando baixa resistência e boa estabilidade, com um semicírculo ainda menor e uma linha reta mais vertical. Esses resultados indicam um bom equilíbrio entre os processos de condução e difusão iônica, conferindo ao eletrodo maior eficiência no desempenho eletroquímico.

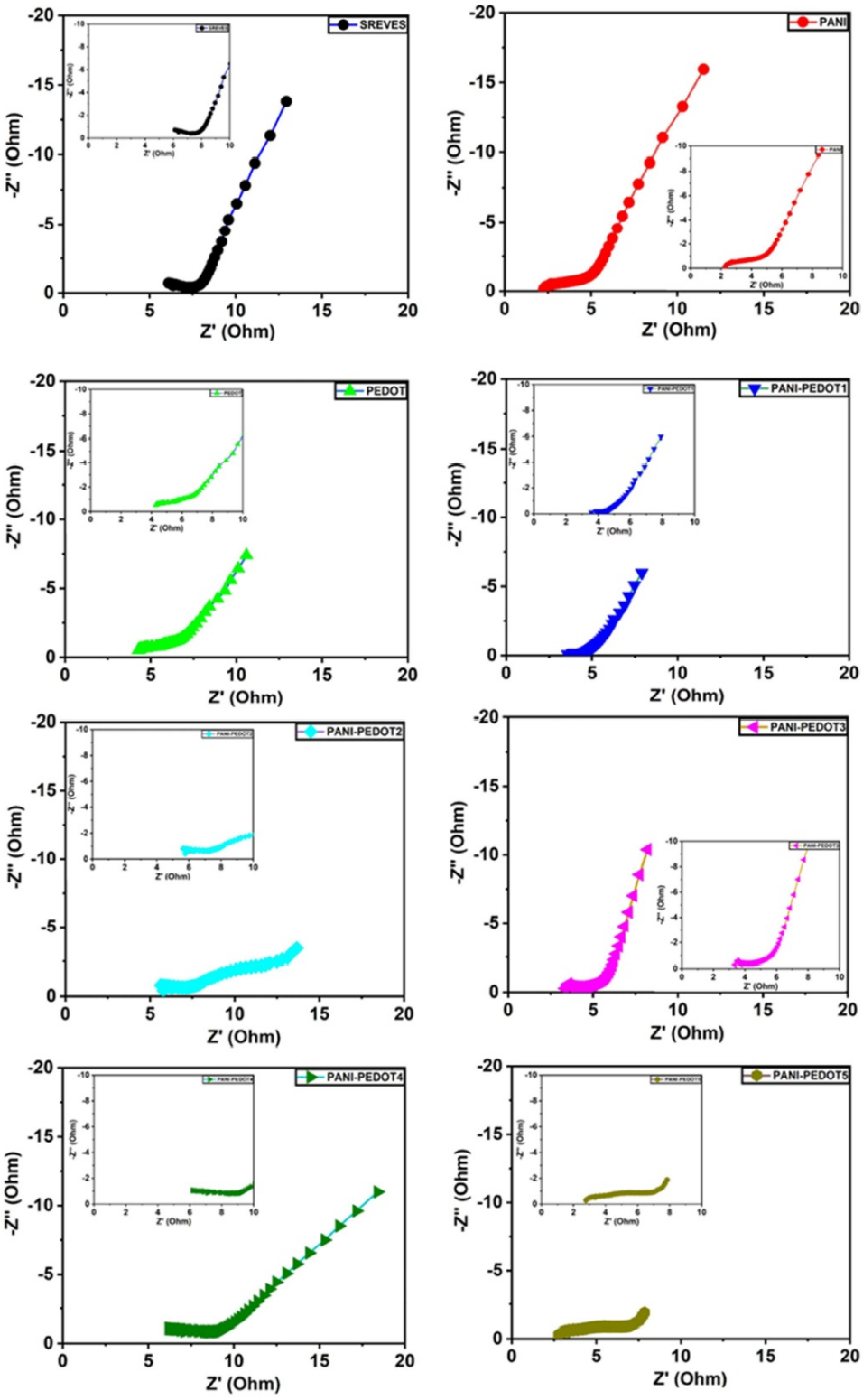


Figura 5.13: Espectroscopia de impedância eletroquímica:(a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT2, (f) PANI-PEDOT3, (g) PANI-PEDOT4 e (h) PANI-PEDOT5

O eletrodo PANI-PEDOT3 apresenta o melhor desempenho entre as amostras, com o menor semicírculo e a linha reta mais vertical. Isso indica a menor resistência e a melhor difusão iônica,

tornando-o o material mais promissor para aplicações eletroquímicas. O PANI-PEDOT3 parece otimizar perfeitamente a combinação de PEDOT e PANI, oferecendo a melhor performance geral entre os eletrodos avaliados.

Por outro lado, os eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5 apresentam resultados inferiores, com semicírculos maiores e linhas retas menos verticais, sugerindo um desequilíbrio entre condutividade e difusão iônica. Esses resultados indicam que concentrações excessivas de um dos polímeros podem prejudicar o desempenho eletroquímico, possivelmente devido à formação de uma rede polimérica menos eficiente na interface eletrodo/eletrólito.

Em resumo, as combinações de PANI e PEDOT demonstram um desempenho eletroquímico superior em comparação com as amostras individuais. A otimização da composição dos materiais compostos leva a melhorias significativas nas propriedades eletroquímicas, destacando o PANI-PEDOT3 como a melhor opção para aplicações em dispositivos eletroquímicos avançados.

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)

A Figura 5.14 apresenta imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM), mostrando as morfologias dos eletrodos revestidos com diferentes materiais. As imagens incluem: (a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT3, e (f) PANI-PEDOT5. Essas imagens são fundamentais para analisar as características morfológicas de cada revestimento e suas implicações no desempenho eletroquímico dos eletrodos em supercapacitores.

A Figura 5.14 (a) mostra a morfologia do eletrodo SREVES, com uma superfície relativamente lisa, característica do substrato de fibra de carbono sem revestimento adicional. Não há irregularidades visíveis ou estruturas distintas, o que indica que a área de superfície disponível é limitada para interações com o eletrólito. Isso pode resultar em uma capacidade de armazenamento de energia inferior em comparação com eletrodos revestidos, já que a superfície não é otimizada para melhorar a eficiência eletroquímica.

A Figura 5.14 (b) mostra o eletrodo revestido com PANI, que exibe uma morfologia mais organizada e lamelar. As estruturas lamelares indicam o crescimento homogêneo do polímero sobre o substrato de fibra de carbono, o que é benéfico para a formação de canais redox eficientes. Esta configuração resulta em uma área de superfície aumentada, que pode contribuir positivamente para a capacitância pseudocapacitiva e melhorar o desempenho do eletrodo em supercapacitores, proporcionando maior capacidade de armazenamento e melhor estabilidade durante os ciclos de carga e descarga.

A 5.14 (c) mostra o revestimento com PEDOT, que apresenta uma morfologia mais rugosa e granular, com estruturas globulares bem definidas. Essa configuração favorece o aumento da

área de superfície disponível, facilitando a interação do PEDOT com o eletrólito e melhorando suas propriedades eletroquímicas. A maior área ativa proporciona uma melhoria na eficiência de armazenamento de energia, além de aumentar a condutividade elétrica e a estabilidade do eletrodo durante os ciclos, o que pode ser vantajoso em aplicações de supercapacitores.

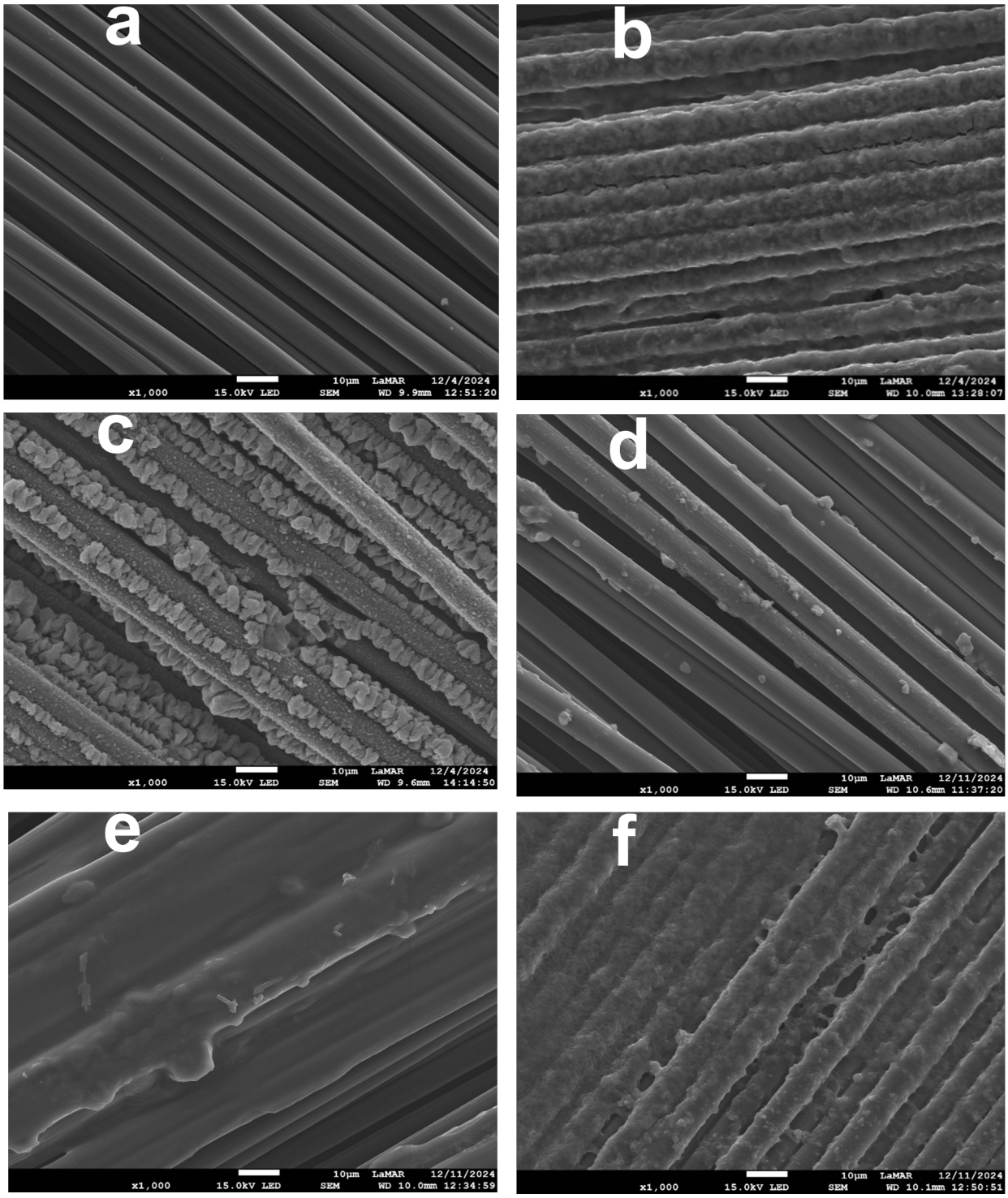


Figura 5.14: Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM): (a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (d) PANI-PEDOT3, (e) PANI-PEDOT5

A 5.14 (d) mostra o compósito híbrido PANI-PEDOT1, onde as camadas de PANI e PEDOT

estão distribuídas de maneira equilibrada, formando uma estrutura mista. Esse revestimento apresenta boa uniformidade, o que sugere uma interação eficaz entre os dois polímeros. A combinação dos dois materiais pode melhorar o desempenho eletroquímico do eletrodo, pois o PEDOT contribui com sua alta condutividade e estabilidade, enquanto o PANI oferece alta capacitância pseudocapacitiva. A morfologia balanceada potencializa a eficiência do eletrodo em supercapacitores.

A 5.14 (e) mostra o compósito PANI-PEDOT3, que exibe uma camada mais espessa e menos uniforme em comparação com o PANI-PEDOT1. A espessura aumentada pode indicar uma maior quantidade de material ativo, o que pode resultar em um aumento na capacidade de armazenamento de energia. No entanto, a falta de uniformidade pode levar a áreas menos eficientes em termos de condutividade ou interação com o eletrólito, afetando o desempenho geral do eletrodo durante os ciclos de carga e descarga.

A 5.14 (f) mostra o compósito PANI-PEDOT5, que apresenta uma morfologia compacta e porosa, com camadas e cavidades visíveis. Embora essa estrutura porosa tenha o potencial de aumentar a área ativa e melhorar a interação com o eletrólito, o desempenho observado foi inferior ao do compósito PANI-PEDOT3. A maior espessura e a morfologia mais complexa podem ter contribuído para uma distribuição irregular do material, afetando a condutividade elétrica e a eficiência global do eletrodo. Além disso, a compactação excessiva da estrutura pode ter dificultado a difusão de íons no interior do material, limitando o acesso às regiões ativas e comprometendo a resposta eletroquímica. Esses resultados indicam que, embora uma maior área ativa seja desejável, a uniformidade estrutural e a distribuição adequada dos materiais são fatores igualmente fundamentais para otimizar o desempenho de supercapacitores.

5.3.5 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A Figura 5.15 apresenta os resultados da Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), utilizada para determinar a composição elementar dos materiais. Neste estudo, foram analisados os espectros de EDS do revestimento de três eletrodos: SREVES, PANI e PEDOT. A análise detalhada desses espectros permite a identificação dos elementos constituintes e fornece informações valiosas sobre a composição e a condutividade dos materiais estudados.

Na Figura 5.15 (a), o espectro de EDS do eletrodo SREVES apresentou picos de baixa intensidade, sugerindo uma baixa concentração de elementos detectáveis. O pico mais proeminente corresponde ao ouro (Au), indicando que a amostra foi metalizada para melhorar sua condutividade elétrica. A baixa intensidade dos picos pode estar associada à presença predominante de elementos leves, como carbono (C) e oxigênio (O), que são de difícil detecção por EDS.

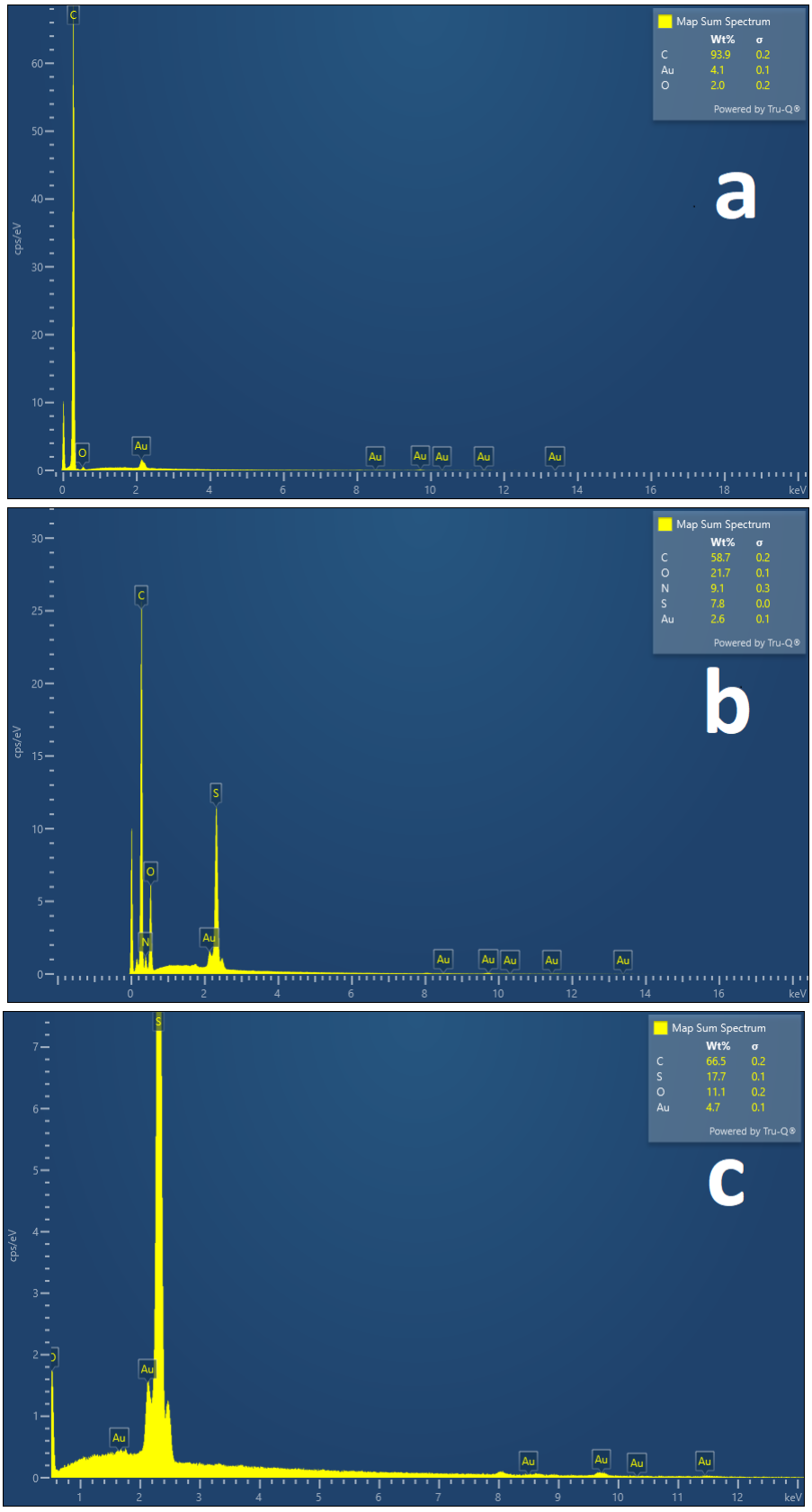


Figura 5.15: Espectroscopia por Dispersão de Energia: (a) SREVES, (b) PANI e (c) PEDOT

Na Figura 5.15 (b), o espectro de EDS do eletrodo PANI revelou picos mais definidos e intensos em comparação com o SREVES, indicando uma maior concentração de elementos detectáveis.

Destacam-se os picos correspondentes ao carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S), em conformidade com a composição química da polianilina (PANI), um polímero condutor. A presença de ouro (Au) também foi observada, evidenciando a metalização da amostra. A maior intensidade dos picos em relação ao SREVES sugere uma maior concentração de elementos detectáveis ou uma melhor condutividade da amostra.

A Figura 5.15 (c) apresenta o espectro de EDS do eletrodo PEDOT, o qual exibiu um pico de alta intensidade correspondente ao enxofre (S), um elemento característico da estrutura do PEDOT. A elevada intensidade desse pico indica uma alta concentração de enxofre na amostra, reforçando a presença significativa desse polímero condutor. Assim como nas demais amostras, observou-se a presença de ouro (Au), além de carbono (C) e oxigênio (O).

A Figura 5.16 apresenta a análise comparativa das composições híbridas PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT3 e PANI-PEDOT5, revelando variações progressivas na concentração de elementos.

Na Figura 5.16 (a), o espectro de EDS do eletrodo PANI-PEDOT1 apresentou um pico principal de intensidade moderada, indicando a presença predominante de carbono (C), oxigênio (O) e enxofre (S), além de picos menores de silício (Si).

Na Figura 5.16 (b), o espectro de EDS do eletrodo PANI-PEDOT3 revelou um aumento expressivo na intensidade do pico principal em relação ao PANI-PEDOT1, indicando um aumento na concentração de PEDOT. Embora os picos secundários também estivessem presentes, a intensificação dos picos de carbono (C), oxigênio (O) e, principalmente, enxofre (S) sugeriu um aumento significativo na presença desse elemento na amostra. A maior intensidade dos picos gerais sugere uma concentração elevada dos elementos detectáveis ou uma melhor condutividade da amostra.

Por fim, a Figura 5.16 (c) apresenta o espectro de EDS do eletrodo PANI-PEDOT5, que exibiu o pico principal de maior intensidade entre as três composições híbridas, evidenciando uma concentração substancialmente maior do elemento correspondente. A predominância desse pico em relação aos demais sugere uma maior proporção de PEDOT na amostra, indicando um aumento progressivo na sua composição. A análise comparativa dos espectros de EDS das amostras PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT3 e PANI-PEDOT5 mostrou uma tendência crescente na intensidade do pico principal, o que sugere um aumento na concentração de enxofre (S), característico do PEDOT. Essa variação aponta para uma influência direta da proporção de PEDOT na composição final do material.

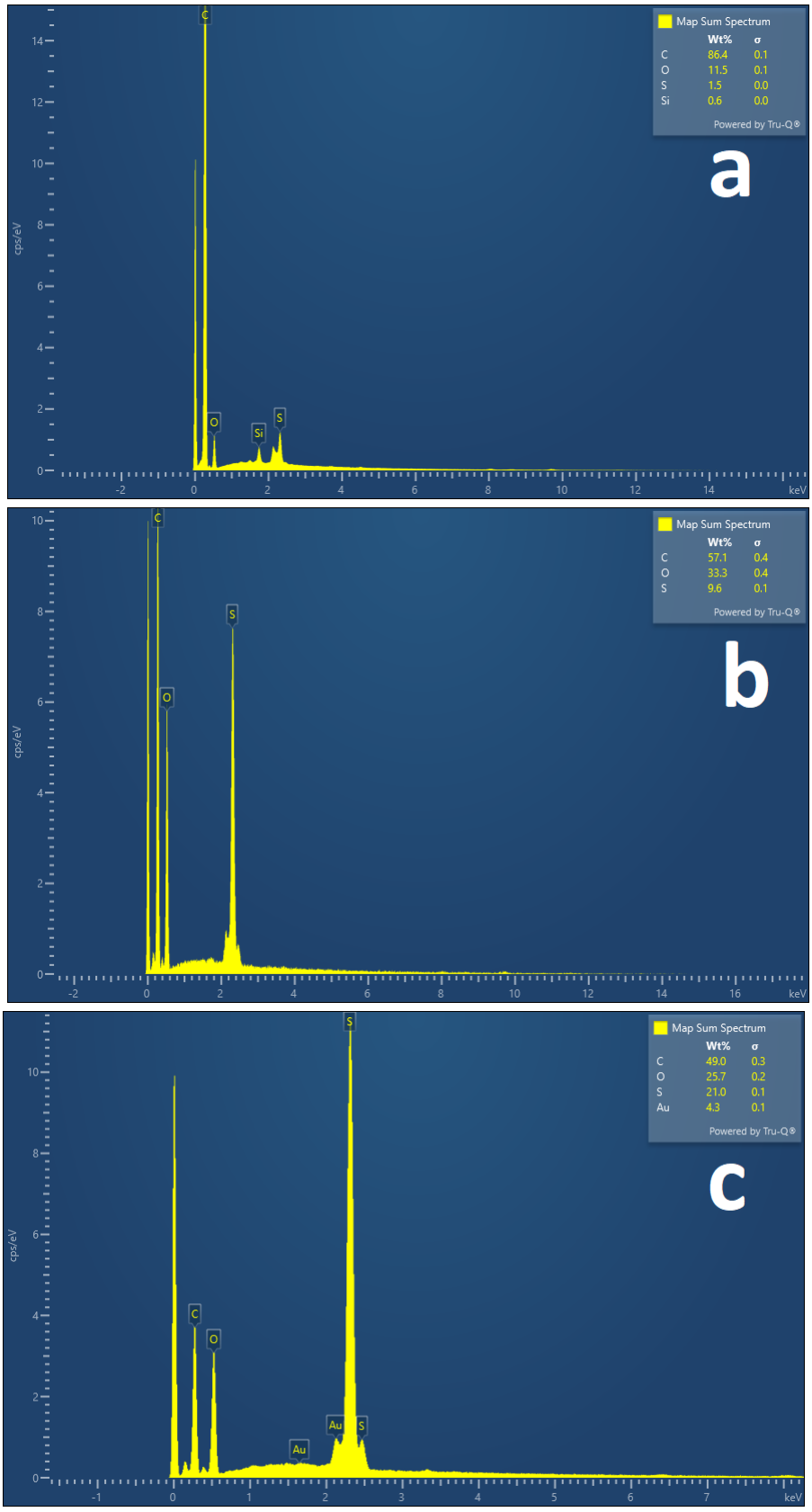


Figura 5.16: Espectroscopia por Dispersão de Energia:(a) PANI-PEDOT1, (b) PANI-PEDOT3, (c) PANI-PEDOT5

5.3.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5.17 apresenta os resultados obtidos da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a qual foi empregada para investigar as características estruturais dos eletrodos estudados, fornecendo informações sobre os grupos funcionais presentes e as interações moleculares entre os componentes. Os espectros FTIR dos seis eletrodos analisados, incluindo o substrato não revestido (SREVES), os eletrodos revestidos com PANI, PEDOT e as composições híbridas PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT3 e PANI-PEDOT5.

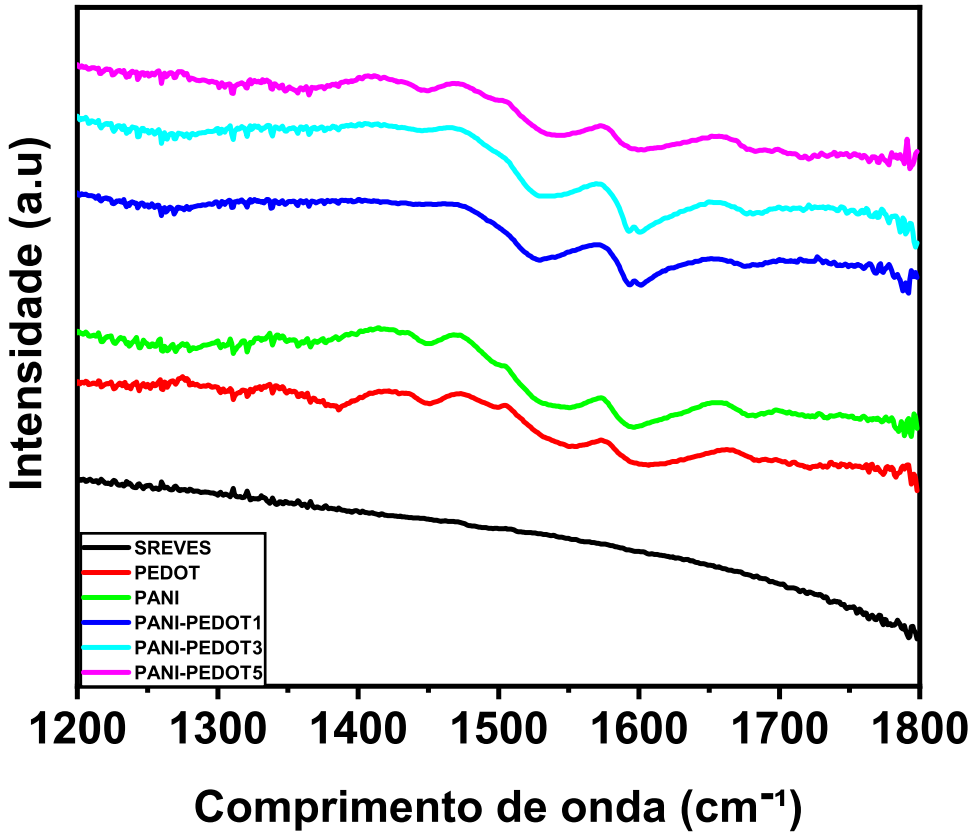


Figura 5.17: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR): (a) SREVES, (b) PANI, (c) PEDOT, (d) PANI-PEDOT1, (e) PANI-PEDOT3, (f) PANI-PEDOT5

O espectro FTIR do eletrodo não revestido (SREVES) apresenta uma linha quase reta, sem bandas de absorção significativas na faixa de 1200 a 1800 cm^{-1}. A ausência de características espectroscópicas indicativas de grupos funcionais vibracionais confirma que o SREVES não contribui para a atividade vibracional na região analisada. Assim, o substrato não interfere na análise das propriedades espectroscópicas dos polímeros aplicados posteriormente, funcionando apenas como base para os revestimentos.

Para o eletrodo revestido com PANI, o espectro apresenta bandas características em 1580 cm^{-1}

(C=C) e 1490 cm^{-1} (N-H), associadas às vibrações de estiramento C=C do anel aromático e às deformações N-H nas estruturas benzenoide e quinóide. Estas bandas são típicas do PANI e são fundamentais para a sua atividade redox. A intensidade dessas bandas sugere que o PANI está bem presente na superfície do eletrodo, preservando sua estrutura condutora, o que é crucial para o desempenho eletroquímico em supercapacitores e outros dispositivos de armazenamento de energia.

No caso do PEDOT, as bandas predominantes em 1250 cm^{-1} (C-O-C) e 1200 cm^{-1} (S-O) são atribuídas às vibrações de estiramento C-O-C e S-O do anel tiofeno, confirmando a presença da estrutura tiofênica. Esta estrutura é responsável pela condutividade elétrica e estabilidade mecânica do PEDOT, características essenciais para o desempenho de supercapacitores. A intensidade dessas bandas sugere uma formação eficiente do PEDOT, que é um material importante em sistemas de armazenamento de energia devido à sua alta condutividade e estabilidade cíclica.

Nos espectros dos eletrodos híbridos PANI-PEDOT1, PANI-PEDOT3 e PANI-PEDOT5, observa-se a presença das bandas características de ambos os polímeros, PANI e PEDOT. No PANI-PEDOT1, as bandas de PANI são mais pronunciadas, indicando uma maior concentração de PANI na superfície do eletrodo, com uma leve alteração nas bandas do PEDOT. O PANI-PEDOT3, por sua vez, apresenta uma sobreposição mais intensa e um leve deslocamento das bandas, o que indica uma interação mais forte entre os componentes. Esta interação aprimorada pode melhorar a transferência de carga e resultar em uma maior capacitância, otimizando as propriedades eletroquímicas do compósito. Para o PANI-PEDOT5, as intensidades das bandas de ambos os polímeros são mais equilibradas, sugerindo uma interação mais uniforme entre PANI e PEDOT.

A análise FTIR revelou, portanto, a presença dos grupos funcionais característicos de cada material e evidenciou a interação entre PANI e PEDOT nas composições híbridas. Essas modificações estruturais são determinantes para as propriedades físicas e eletroquímicas dos materiais, como a capacidade de armazenamento de carga e a estabilidade cíclica, que são fundamentais para o desempenho em supercapacitores.

5.3.7 Célula Completa

A Figura 5.18 apresenta os resultados obtidos da Célula completa composta pelo eletrodo PANI-PEDOT3@AC.

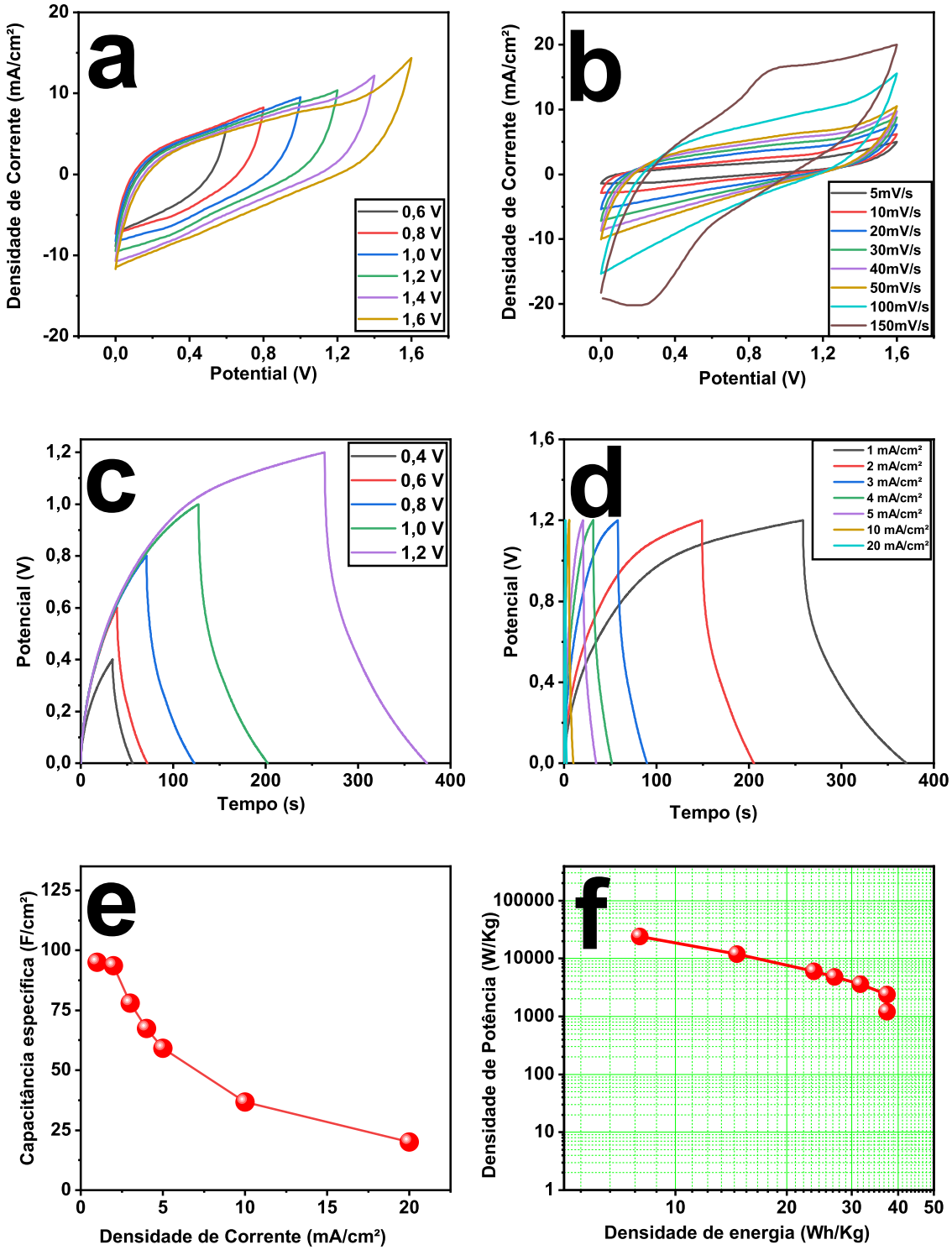


Figura 5.18: Célula completa PANI-PEDOT3: (a) Voltametria cíclica em diferentes potenciais, variando de 0,6 a 1,6 V, (b) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, variando de 5 a 150 mV/s, (c) Carga-descarga galvanostática em diferentes potenciais, variando de 0,4 V a 1,2 V, (d) Carga-descarga galvanostática do eletrodo em diferentes densidades de corrente, variando de 1 a 20 mA/cm², (e) Capacitância específica do eletrodo PANI-PEDOT3, (f) Gráfico de Ragone.

A Figura5.18 (a) apresenta as curvas de CV do ASC PANI-PEDOT3 em diferentes janelas de tensão, variando de 0,6 a 1,6 V, com uma taxa de varredura fixa. Observa-se um voltamograma com formato quase retangular, característico de um comportamento capacitivo, evidenciando a contribuição combinada da pseudocapacitância e da capacitância de dupla camada elétrica (EDLC). O aumento da janela de potencial operacional resultou em reações eletroquímicas faradaicas mais intensas, indicando a ativação de sítios redox adicionais nos polímeros.

A Figura 5.18 (b) mostra os voltamogramas do eletrodo PANI-PEDOT3 em diferentes velocidades de varredura, variando de 5 a 150 mV/s, dentro da mesma janela de potencial. Com o aumento da taxa de varredura, o pico de oxidação deslocou-se para um potencial mais positivo.

A Figura 5.18 (c) apresenta as curvas CDG realizadas em diferentes janelas de potencial de corte, variando de 0,4 V a 1,2 V, com uma densidade de corrente fixa. As curvas exibem um comportamento de carga/descarga quase linear, confirmando a natureza capacitiva do dispositivo.

A Figura 5.18 (d) exibe as curvas CDG típicas em diversas densidades de corrente, variando de 1 a 20 mA/cm^2. O perfil CDG foi quase simétrico, sugerindo que as reações eletroquímicas são totalmente reversíveis e que o dispositivo apresenta alta eficiência coulômbica.

A Figura 5.18 (e) ilustra a variação da capacitância específica do eletrodo PANI-PEDOT3 em função da densidade de corrente. Nota-se uma leve redução na capacitância com o aumento da densidade de corrente, o que pode ser atribuído à limitação na difusão de íons em altas taxas de carga e descarga.A análise das curvas CDG permitiu calcular as capacitâncias específicas, que atingiram valores de 95 F/cm^2 a 1 mA/cm^2.

A Figura 5.18 (f) mostra o gráfico de Ragone do dispositivo com o eletrodo PANI-PEDOT3, obtido a partir dos dados de GCD. O dispositivo demonstrou uma densidade de energia de 37,33 Wh/kg a uma densidade de potência de 1,2 kW/Kg, mantendo 8 Wh/Kg em uma alta densidade de potência de 24 kW/kg. Esses resultados destacam o potencial do ASC PANI-PEDOT3 para aplicações que exigem tanto alta densidade de energia quanto alta densidade de potência.

A análise detalhada do desempenho eletroquímico do ASC PANI-PEDOT3 evidenciou propriedades capacitivas elevadas, alta reversibilidade das reações redox e capacidade de operação estável em altas densidades de corrente. O dispositivo apresentou uma relação favorável entre densidade de energia e densidade de potência, indicando seu potencial para aplicações em sistemas de armazenamento de energia.

Os resultados apresentados nesta seção destacam a influência do processo de eletropolimerização na fabricação de eletrodos híbridos de PANI-PEDOT sobre substrato de fibra de carbono flexível, evidenciando a importância do controle das condições de deposição para otimizar o desempenho eletroquímico dos dispositivo.

Capítulo 6 CONCLUSÕES

Conforme observado nos dados da Seção 5.1, a combinação de PEDOT e PANI para revestir eletrodos de fibra de carbono demonstrou ser uma estratégia eficaz para maximizar as vantagens de ambos os polímeros. A fibra de carbono, por si só, possui boa área superficial e excelente condutividade, mas sua capacidade de armazenamento de energia é limitada. Ao revesti-la com PEDOT e PANI, é possível aumentar significativamente a capacitância específica

Em relação aos polímeros condutores, o PEDOT proporciona alta condutividade elétrica e estabilidade mecânica, enquanto a PANI contribui com elevada capacitância redox, devido às suas reações rápidas e reversíveis. Essa combinação melhora o desempenho do supercapacitor, tornando-o mais eficiente em termos de densidade de energia e durabilidade. Portanto, a utilização conjunta de PEDOT e PANI em eletrodos de fibra de carbono representa uma abordagem promissora para o desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho.

A interpretação dos resultados indica que a adição de PEDOT e PANI ao eletrodo resulta em uma melhoria substancial no tempo de carga e descarga, evidenciada pelo eletrodo PANI-PEDOT3 (eletropolimerizado em 10 ciclos). Enquanto o eletrodo SREVES, com uma composição mais básica, apresentou o menor tempo de carga e descarga, o eletrodo PANI-PEDOT3, que incorpora 0,03 PEDOT e 0,05 PANI, demonstrou um desempenho muito superior, com um tempo de carga e descarga aproximadamente 43,93 vezes maior.

A análise detalhada dos eletrodos estudados revela que a combinação de PEDOT e PANI nos revestimentos poliméricos foi essencial para alcançar um desempenho eletroquímico superior. O eletrodo PANI-PEDOT3 apresentou a mais alta capacitância específica entre os eletrodos avaliados, atingindo um valor máximo de 500 F/cm^2 sob uma densidade de corrente de 2 mA/cm^2. Este resultado é particularmente significativo, pois demonstra que a combinação entre PEDOT e PANI não apenas melhora a capacidade de armazenamento de carga, mas também otimiza a dinâmica de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. A sinergia entre esses polímeros condutores permite a obtenção de dispositivos com maior capacidade de armazenamento de energia, melhor estabilidade ao longo dos ciclos e alta eficiência na transferência de carga.

Comparativamente, os eletrodos 1, 2 e 3 (SREVES, PEDOT e PANI) não alcançaram os mesmos níveis de desempenho. Por exemplo, o eletrodo PEDOT, apesar de ser revestido, apresentou uma capacitância específica de apenas 34 F/cm^2 sob uma densidade de corrente de 10 mA/cm^2, indicando

que a presença de um único polímero condutor não foi suficiente para proporcionar uma melhoria significativa no armazenamento de carga. Os eletrodos PANI e PANI-PEDOT2, que também foram submetidos a diferentes combinações e concentrações de materiais, apresentaram uma progressão crescente na capacitância específica, mas ainda ficaram aquém do desempenho do eletrodo PANI-PEDOT3. Essa progressão sugere que a proporção e a interação entre os materiais condutores são fatores críticos para maximizar a eficiência dos eletrodos.

A análise dos dados de carga e descarga galvanostática reforça a importância da combinação otimizada de polímeros. A capacidade de armazenamento de carga elevada observada no eletrodo PANI-PEDOT3 pode ser atribuída à interação complementar entre PEDOT e PANI, onde PEDOT contribui com alta condutividade elétrica e estabilidade mecânica, enquanto PANI oferece alta capacitância pseudocapacitiva. Essa combinação permite que o eletrodo mantenha um desempenho consistente mesmo sob altas densidades de corrente, o que é crucial para aplicações em supercapacitores que necessitam de alta potência e energia.

De acordo com os resultados apresentados na Seção 5.2, referentes aos eletrodos 7 e 8, eletropolimerizados em 10 ciclos, conforme sugerido pela banca durante a qualificação, observa-se a baixa capacitância específica dos eletrodos PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5, sugerindo que a eletropolimerização inadequada comprometeu a qualidade do revestimento e, consequentemente, o desempenho eletroquímico dos eletrodos.

Acredita-se que, com o aumento da concentração de PEDOT, o filme formado não tenha atingido uma morfologia ideal, resultando em maior resistência ao acúmulo e à movimentação de cargas. Essa inadequação é evidenciada pelo comportamento dos eletrodos durante os ciclos de carga e descarga, nos quais, embora atinjam o potencial desejado de 1V durante a carga, ocorre uma queda abrupta durante a descarga, resultando em um "voltage drop"para aproximadamente 0,3 V no PANI-PEDOT4 e 0,4 V no PANI-PEDOT5.

A queda de potencial observada sugere que o filme polimérico não foi formado de maneira otimizada, possivelmente devido a uma relação desfavorável entre o número de ciclos de eletropolimerização e a concentração de PEDOT. Esses resultados indicam que a qualidade e a formação do filme polimérico estão diretamente relacionadas ao desempenho eletroquímico dos eletrodos, impactando a eficiência de carga e a estabilidade durante a descarga.

O eletrodo PANI-PEDOT4 apresentou a capacitância específica, atingindo 54 F/cm^2 a uma densidade de corrente de 1 mA/cm^2. Por outro lado, o eletrodo PANI-PEDOT5 registrou o menor valor, de 16,8 F/cm^2 a 1 A/cm^2. Esses resultados correspondem a reduções de 89,2% para o PANI-PEDOT4 e 96,64% para o PANI-PEDOT5, em comparação com o melhor desempenho observado para o eletrodo PANI-PEDOT3, que alcançou 500 F/cm^2 a 2 mA/cm^2.

Essas informações são fundamentais para compreender como modificações na composição dos

eletrodos afetam seu desempenho eletroquímico. A análise da capacitância específica fornece uma base sólida para futuras otimizações, como a variação das proporções de PEDOT e PANI ou ajustes nas condições de eletropolimerização, visando à maximização da capacitância e da estabilidade dos eletrodos

Na Seção 5.3, foram analisados os efeitos do aumento no número de ciclos de eletropolimerização, passando de 10 para 30 ciclos. A análise dos eletrodos 9 a 15, que incluem PANI, PEDOT e suas combinações (PANI-PEDOT1 a PANI-PEDOT5), após 30 ciclos de eletropolimerização, possibilitou uma avaliação detalhada das alterações nas propriedades estruturais e eletroquímicas desses materiais. Além disso, investigamos o comportamento das interfaces entre os materiais poliméricos e os eletrólitos, a fim de compreender como essas interfaces impactam o desempenho do dispositivo, especialmente em relação à eficiência na transferência de carga, tempo de resposta e resistência interna.

Através dessa investigação, conseguimos uma visão mais aprofundada do impacto do número de ciclos de eletropolimerização no desempenho dos eletrodos, fornecendo uma base sólida para futuras otimizações.

A comparação geral dos voltamogramas revela que os eletrodos PANI-PEDOT3 e PANI-PEDOT4 apresentam o melhor desempenho, com picos redox bem definidos e áreas de carga significativas. Essas composições mostram a interação mais eficiente entre os polímeros, resultando em um aumento na capacitância e no armazenamento de carga. Em contraste, o PANI-PEDOT5 exibe um desempenho inferior, com picos mais largos e uma área menor sob a curva, sugerindo uma interação insuficiente entre os polímeros.

A análise das curvas de carga e descarga galvanostática demonstra que a combinação de PANI e PEDOT oferece vantagens consideráveis em relação aos materiais individuais. O compósito PANI-PEDOT3, com uma concentração otimizada de PEDOT, se destaca por sua superioridade em termos de capacidade de armazenamento de carga, eficiência de retenção e liberação gradual de energia. A análise também sublinha a importância de otimizar a concentração de PEDOT para evitar resistência interna excessiva, que pode prejudicar o desempenho global do supercapacitor.

Ao analisar os dados obtidos nas Tabelas 5.1 e 5.12, que mostram a capacitância específica em relação à quantidade de ciclos, observamos que os eletrodos 4 e 5 (PANI-PEDOT1 e PANI-PEDOT2, eletropolimerizados em 10 ciclos) apresentam capacitâncias específicas superiores em comparação com os eletrodos 11 e 12 (PANI-PEDOT1 e PANI-PEDOT2, eletropolimerizados em 30 ciclos). Isso indica que, para concentrações menores de PEDOT (0,03), é preferível utilizar um menor número de ciclos na eletropolimerização para alcançar melhores índices de capacitância.

Ao comparar os eletrodos 6 e 13 (PANI-PEDOT3, eletropolimerizados em 10 e 30 ciclos, respectivamente), verificamos que a capacitância é maior quando menos ciclos de eletropolimerização

são aplicados.

Já para os eletrodos 7, 9, 14 e 15 (PANI-PEDOT4 e PANI-PEDOT5, eletropolimerizados em 10 e 30 ciclos, respectivamente), a capacitância aumenta com o número de ciclos. Isso sugere que, para concentrações molares de PEDOT acima de 0,03, é preferível realizar mais ciclos de eletropolimerização. A maior concentração de polímero pode resultar em um maior número de reações eletroquímicas, o que melhora a performance do dispositivo.

Apesar da superioridade de capacitância observada para os eletrodos com maior concentração de PEDOT e maior número de ciclos, os eletrodos 9 e 10 não superaram o desempenho do eletrodo PANI-PEDOT3, que foi eletropolimerizado em 10 ciclos.

Em relação à Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, as combinações de PANI e PEDOT demonstraram um desempenho eletroquímico superior em comparação com as amostras individuais. A otimização da composição desses materiais compósitos levou a melhorias significativas nas propriedades eletroquímicas, destacando o PANI-PEDOT3 como a melhor opção para aplicações em dispositivos eletroquímicos avançados.

A análise das imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM) revelou importantes informações sobre as morfologias dos eletrodos revestidos com diferentes materiais. A caracterização morfológica indicou que o eletrodo SREVES, sem revestimento, apresenta uma superfície lisa e limitada, resultando em menor eficiência eletroquímica. Já os eletrodos revestidos com PANI e PEDOT apresentaram morfologias distintas que favorecem a interação com o eletrólito e melhoram a eficiência do armazenamento de energia. O revestimento híbrido PANI-PEDOT demonstrou uma estrutura balanceada, potencializando as propriedades de ambos os materiais, como a condutividade do PEDOT e a alta capacitância pseudocapacitiva do PANI. No entanto, a análise também mostrou que, embora a maior área ativa seja benéfica, a uniformidade e a distribuição equilibrada dos materiais são cruciais para otimizar o desempenho do eletrodo. O compósito PANI-PEDOT3, com uma camada espessa e mais uniforme, apresentou o melhor desempenho, enquanto o PANI-PEDOT5, com estrutura mais complexa e menos uniforme, comprometeu a condutividade e a eficiência global. Essas observações reforçam a importância de otimizar a estrutura dos revestimentos para garantir a máxima eficiência dos supercapacitores

A análise por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) confirmou a presença dos elementos característicos dos revestimentos de PANI e PEDOT, validando suas composições químicas e estrutura esperada. Observou-se um aumento progressivo na intensidade do pico de enxofre (S) nos eletrodos híbridos PANI-PEDOT, indicando uma maior proporção de PEDOT nas amostras, o que pode impactar diretamente suas propriedades eletroquímicas. O eletrodo SREVES apresentou picos de baixa intensidade, sugerindo uma menor concentração de elementos detectáveis ou baixa condutividade. Além disso, a presença de ouro (Au) em todas as amostras confirma a metalização

necessária para viabilizar a análise. Esses resultados evidenciam a influência da composição dos materiais na condutividade e desempenho dos eletrodos, contribuindo para a compreensão do impacto da incorporação de PEDOT na resposta eletroquímica dos dispositivos estudados.

A análise por FTIR confirmou a presença dos grupos funcionais característicos da PANI e do PEDOT, evidenciando a interação química entre esses polímeros nas composições híbridas. Essas interações desempenham um papel crucial na estabilidade cíclica e na capacidade de armazenamento de carga, fatores determinantes para o desempenho dos supercapacitores. Assim, os resultados indicam que a incorporação controlada de PEDOT pode otimizar a resposta eletroquímica dos eletrodos à base de PANI, tornando-os mais adequados para aplicações em armazenamento de energia

Esses resultados serão essenciais para avaliar a viabilidade de cada eletrodo em aplicações de supercapacitores, contribuindo para o aprimoramento do desempenho de dispositivos baseados em polímeros condutores, como proposto por esta pesquisa.

Em resumo, a integração de PEDOT e PANI no revestimento dos eletrodos provou ser uma estratégia eficaz para melhorar a capacitância específica e, consequentemente, a eficiência dos supercapacitores. Os resultados obtidos sugerem que pesquisas futuras devem explorar ainda mais a combinação de diferentes polímeros condutores, não apenas para otimizar a performance dos eletrodos, mas também para desenvolver novos materiais que possam superar as limitações dos polímeros atualmente utilizados. Este avanço representa um passo significativo na direção de supercapacitores mais eficientes e com maior capacidade de armazenamento de energia, o que é fundamental para uma ampla gama de aplicações tecnológicas.

6.1 Trabalhos Futuros

Com o objetivo de dar continuidade aos estudos desenvolvidos nesta dissertação e ampliar as possibilidades de aplicação dos materiais investigados, algumas propostas de trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

- Investigar combinações de polímeros condutores, como PEDOT e PANI, com diferentes aditivos e dopantes, buscando otimizar a capacitância, estabilidade cíclica e condutividade;
- Desenvolver modelos experimentais e computacionais para prever o desempenho eletroquímico dos eletrodos em diferentes condições de operação;
- Avaliar a aplicação dos materiais em sistemas de armazenamento de energia, como supercapacitores híbridos, células solares e dispositivos baseados em hidrogênio verde;
- Investigar novos métodos de deposição e síntese de filmes poliméricos que possibilitem maior controle sobre a morfologia e a estrutura das camadas ativas.

REFERÊNCIAS

Ahirrao, D. J., Pal, A. K., Singh, V., and Jha, N. Nanostructured porous polyaniline (pani) coated carbon cloth (cc) as electrodes for flexible supercapacitor device. *Journal of Materials Science & Technology*, 88:168–182, 2021. 11

Ai, W., Zhang, C., Xia, L., Miao, H., and Yuan, J. Synthesis of high-quality two-dimensional v2c mxene for supercapacitor application. *Energies*, 15(10):3696, 2022. 1, 2

Babu, R. S., de Barros, A. L. F., de Almeida Maier, M., da Motta Sampaio, D., Balamurugan, J., and Lee, J. H. Novel polyaniline/manganese hexacyanoferrate nanoparticles on carbon fiber as binder-free electrode for flexible supercapacitors. *Composites Part B: Engineering*, 143:141–147, 2018. 18, 25, 71

Babu, R. S., Vinodh, R., De Barros, A., Samyn, L., Prasanna, K., Maier, M., Alves, C., and Kim, H.-J. Asymmetric supercapacitor based on carbon nanofibers as the anode and two-dimensional copper cobalt oxide nanosheets as the cathode. *Chemical Engineering Journal*, 366:390–403, 2019. 9, 34, 35

Baig, M. M., Gul, I. H., Baig, S. M., and Shahzad, F. The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 44:103370, 2021. 27, 28, 29, 38

Brodusch, N., Demers, H., and Gauvin, R. *Field emission scanning electron microscopy: New perspectives for materials characterization*. Springer, 2017. 36

dos Santos, R. d. S., Babu, R. S., Vinodh, R., Samyn, L. M., Pollet, B. G., Olivera, F., and de Barros, A. L. F. High-performance asymmetric supercapacitors utilizing manganese oxide nanoparticles grafted graphitic carbon nitride nanosheets as the cathode and hypercross-linked polymer derived activated carbon as the anode. *Diamond and Related Materials*, 136:110005, 2023. 8, 9, 10

Dwivedi, N., Dhand, C., Carey, J. D., Anderson, E. C., Kumar, R., Srivastava, A., Malik, H. K., Saifullah, M., Kumar, S., Lakshminarayanan, R., et al. The rise of carbon materials for field emission. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(8):2620–2659, 2021. 36, 37

Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., and Reuter, K. *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. CRC press, 2010. 25

Ferreira, D., Alves, E., Sousa, G., Ferreira, P., Figueiredo, J., Leite, N., and Moreto, J. Electrochemical impedance spectroscopy: basic principles and some applications. *Rev. Virtual Quim*, 15:536–552, 2023. 7, 21, 27, 28, 29, 30, 31, 33

Forouzandeh, P., Ganguly, P., Dahiya, R., and Pillai, S. C. Supercapacitor electrode fabrication through chemical and physical routes. *Journal of Power Sources*, 519:230744, 2022. 23, 24

Guo, T., Zhou, D., Pang, L., Sun, S., Zhou, T., and Su, J. Perspectives on working voltage of aqueous supercapacitors. *Small*, 18(16):2106360, 2022. 14

Han, X., Sun, J., Li, Q., He, X., Dang, L., Liu, Z., and Lei, Z. Highly flexible pedot film assembled with solution-processed nanowires for high-rate and long-life solid-state supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(7):2938–2948, 2023. 3, 60

Hu, Y., Zhan, Y., Xu, M., Niu, F., Chen, Y., Yang, Q., Xiong, C., and Shi, Z. One-step preparation of flexible nanocellulose-based composite hydrogel supercapacitors with high specific capacitance. *Composites Science and Technology*, 230:109725, 2022. 33, 34

Hu, Y.-S. and Lu, Y. The mystery of electrolyte concentration: from superhigh to ultralow, 2020. 14

Huang, J., Yuan, K., and Chen, Y. Wide voltage aqueous asymmetric supercapacitors: advances, strategies, and challenges. *Advanced Functional Materials*, 32(4):2108107, 2022. 14

Iqbal, M. Z., Faisal, M. M., and Ali, S. R. Integration of supercapacitors and batteries towards high-performance hybrid energy storage devices. *International Journal of Energy Research*, 45(2):1449–1479, 2021. 33, 34, 35

Jiang, Y., Vázquez, R. J., McCuskey, S. R., Yip, B. R. P., Quek, G., Ohayon, D., Kundukad, B., Wang, X., and Bazan, G. C. Recyclable conjugated polyelectrolyte hydrogels for pseudocapacitor fabrication. *ACS applied materials & interfaces*, 16(16):19968–19976, 2023. 33, 34

Khan, S., Alkhedher, M., Raza, R., Ahmad, M. A., Majid, A., and Din, E. M. T. E. Electrochemical investigation of pani: Ppy/ac and pani: Pedot/ac composites as electrode materials in supercapacitors. *Polymers*, 14(10):1976, 2022. 3, 10, 11, 18, 60

Li, C., Wang, D., and Kong, L. Application of machine learning techniques in mineral classification for scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy (sem-eds) images. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 200:108178, 2021a. 37

Li, J., Qiu, S., Liu, B., Chen, H., Xiao, D., and Li, H. Strong interaction between polyaniline and carbon fibers for flexible supercapacitor electrode materials. *Journal of Power Sources*, 483:229219, 2021b. 10, 11

Li, J., Zhao, L., and Liu, P. One-step electrodeposition of polyaniline nanorods on carbon cloth for high-performance flexible supercapacitors. *Langmuir*, 39(40):14297–14307, 2023a. 11

Li, X., Li, J., and Liu, P. Robust conductive polymer grafted carbon cloth via solvothermal polymerization for flexible electrochemical devices. *Electrochimica Acta*, 448:142177, 2023b. 10

Lim, J. M., Jang, Y. S., Nguyen, H. V. T., Kim, J. S., Yoon, Y., Park, B. J., Seo, D. H., Lee, K.-K., Han, Z., Ostrikov, K. K., et al. Advances in high-voltage supercapacitors for energy storage systems: materials and electrolyte tailoring to implementation. *Nanoscale Advances*, 5(3):615–626, 2023. 14

Lin, S., Wu, Q., and Lu, Y. Recent progress of the application of electropolymerization in batteries and supercapacitors: Specific design of functions in electrodes. *ChemElectroChem*, page e202300776, 2024. 23, 24

Liu, K., Duan, T., Zhang, F., Tian, X., Li, H., Feng, M., Wang, R., Jiang, B., and Zhang, K. Flexible electrode materials for emerging electronics: Materials, fabrication and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 12(32):20606–20637, 2024. 22, 23

Liu, X., Xu, W., Zheng, D., Li, Z., Zeng, Y., and Lu, X. Carbon cloth as an advanced electrode material for supercapacitors: progress and challenges. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(35):17938–17950, 2020. 16

Lv, H., Pan, Q., Song, Y., Liu, X.-X., and Liu, T. A review on nano-/microstructured materials constructed by electrochemical technologies for supercapacitors. *Nano-Micro Letters*, 12:1–56, 2020. 26

Magar, H. S., Hassan, R. Y., and Mulchandani, A. Electrochemical impedance spectroscopy (eis): Principles, construction, and biosensing applications. *Sensors*, 21(19):6578, 2021. 30

Mahltig, B. and Grethe, T. High-performance and functional fiber materials—a review of properties, scanning electron microscopy sem and electron dispersive spectroscopy eds. *Textiles*, 2(2):209–251, 2022. 36, 37

Nagarajarao, S. H., Nandagudi, A., Viswanatha, R., Basavaraja, B. M., Santosh, M. S., Praveen, B. M., and Pandith, A. Recent developments in supercapacitor electrodes: A mini review. *ChemEngineering*, 6(1):5, 2022. 10

Najib, S. and Erdem, E. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review. *Nanoscale Advances*, 1(8):2817–2827, 2019. 6, 8

Naskar, P., Maiti, A., Chakraborty, P., Kundu, D., Biswas, B., and Banerjee, A. Chemical supercapacitors: a review focusing on metallic compounds and conducting polymers. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(4):1970–2017, 2021. 12, 13

Olabi, A. G., Sayed, E. T., Wilberforce, T., Jamal, A., Alami, A. H., Elsaid, K., Rahman, S. M. A., Shah, S. K., and Abdelkareem, M. A. Metal-air batteries—a review. *Energies*, 14(21):7373, 2021. 1, 2

Ozdemir, N., Zengin, H., and Yavuz, A. Electropolymerization of pyrrole from a deep eutectic solvent for supercapacitor applications. *Materials Chemistry and Physics*, 256:123645, 2020. 24

Pathak, M., Bhatt, D., Bhatt, R. C., Bohra, B. S., Tatrari, G., Rana, S., Arya, M. C., and Sahoo, N. G. High energy density supercapacitors: an overview of efficient electrode materials, electrolytes, design, and fabrication. *The Chemical Record*, 24(1):e202300236, 2024. 19, 25

Pazhamalai, P., Krishnamoorthy, K., Manoharan, S., and Kim, S.-J. High energy symmetric supercapacitor based on mechanically delaminated few-layered mos2 sheets in organic electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 771:803–809, 2019. 14

Poonam, Vyas, M., Jangid, D. K., Rohan, R., and Pareek, K. Investigation of supercapacitor cyclic degradation through impedance spectroscopy and randles circuit model. *Energy Storage*, 4(5):e355, 2022. 2, 3, 8

Rahmi, V. A. and Zunita, M. Ionic liquid-based electrolyte in supercapacitors. In *AIP Conference Proceedings*, volume 3073. AIP Publishing, 2024. 14

Rangel, A., Amaral, M., Lima, V., Samyn, L., Babu, R., Haddad, D., and de Barros, A. Facile electro-co-polymerization of polyaniline-poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) on flexible carbon fiber electrodes for supercapacitor applications. *CIEEMAT 2024*, page 91, 2024. 5, 62

Rezende, I. H. W. S., Borges, L. E. P., and Pereira, R. P. Supercapacitors: Review. *Research, Society and Development*, 11(15):e226111537069, 2022. 9, 14

Roohi, Z., Mighri, F., and Zhang, Z. Conductive polymer-based electrodes and supercapacitors: Materials, electrolytes, and characterizations. *Materials*, 17(16):4126, 2024. 12, 13, 22, 23

Şahin, M. E., Blaabjerg, F., and Sangwongwanich, A. A comprehensive review on supercapacitor applications and developments. *Energies*, 15(3):674, 2022. 7

Samyn, L., Babu, R. S., Devendiran, M., and De Barros, A. Electropolymerization of p-phenylenediamine films on carbon fiber fabrics electrode for flexible supercapacitors: surface and electrochemical characterizations. *Ionics*, 26(6):3041–3050, 2020. 3

Samyn, L. M. Síntese e caracterização de materiais funcionais em eletrodos de fibra de carbono altamente flexíveis e suas aplicações em supercapacitores, 2020. , 6, 27, 32, 34, 35, 37, 38

Santos, R., Babu, R. S., Lessa, T., Samyn, L., Vinodh, R., Vivekananth, R., and de Barros, A. Pyrolysis-assisted synthesis of two-dimensional graphitic carbon nitride nanosheets embedded with transition metal oxide (ni or fe) for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 133:410–418, 2024. 10, 23, 24

Sayed, E. T., Olabi, A. G., Alami, A. H., Radwan, A., Mdallal, A., Rezk, A., and Abdelkareem, M. A. Renewable energy and energy storage systems. *Energies*, 16(3):1415, 2023. 1, 2, 3

Shah, S. S. and Aziz, M. A. Properties of electrode materials and electrolytes in supercapacitor technology. *Journal of Chemistry and Environment*, 3(1):1–45, 2024. 21, 27, 28, 29, 30, 31, 33

Sharma, K., Arora, A., Tripathi, S. K., et al. Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, 21:801–825, 2019. 1, 8

Shown, I., Ganguly, A., Chen, L.-C., and Chen, K.-H. Conducting polymer-based flexible supercapacitor. *Energy Science & Engineering*, 3(1):2–26, 2015. 13

Simon, P. and Gogotsi, Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nature materials*, 19(11):1151–1163, 2020. 8, 9

Sun, J., Luo, B., and Li, H. A review on the conventional capacitors, supercapacitors, and emerging hybrid ion capacitors: past, present, and future. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 3(6):2100191, 2022. 3, 6, 7, 33

Tang, W., Li, J., Yang, P., He, Q., Liao, L., Zhao, M., Yang, L., Wang, Z., Wang, L., He, P., et al. Azure b microspheres/nitrogen-doped reduced graphene oxide: non-covalent interactions based crosslinking fabrication for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 441:141786, 2023. 60

Vinayagam, M., Babu, R. S., Sivasamy, A., and de Barros, A. L. F. Impact of carbon dioxide-assisted activation on millettia pinnata shell-derived porous activated carbon for enhanced performance in symmetric supercapacitors. *Ionics*, 30(5):3045–3054, 2024. 7

Vinayagam, M., Suresh Babu, R., Sivasamy, A., and de Barros, A. L. F. Biomass-derived porous activated carbon nanofibers from sapindus trifoliatus nut shells for high-performance symmetric supercapacitor applications. *Carbon Letters*, 31(6):1133–1143, 2021. 8

Vinayak, V. V., Deshmukh, K., Murthy, V., and Pasha, S. K. Conducting polymer based nanocomposites for supercapacitor applications: A review of recent advances, challenges and future prospects. *Journal of Energy Storage*, 100:113551, 2024. 12, 13

Vinodh, R., Babu, R. S., Atchudan, R., Kim, H.-J., Yi, M., Samyn, L. M., and de Barros, A. L. F. Fabrication of high-performance asymmetric supercapacitor consists of nickel oxide and activated carbon (nio//ac). *Catalysts*, 12(4):375, 2022. 9, 11

Volfkovich, Y. M. Electrochemical supercapacitors (a review). *Russian Journal of Electrochemistry*, 57(4):311–347, 2021. 33, 34

Wang, H., Yang, H., Diao, Y., Lu, Y., Chrulski, K., and D'Arcy, J. M. Solid-state precursor impregnation for enhanced capacitance in hierarchical flexible poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) supercapacitors. *ACS nano*, 15(4):7799–7810, 2021a. 1, 2

Wang, X., Xu, P., Zhang, P., and Ma, S. Preparation of electrode materials based on carbon cloth via hydrothermal method and their application in supercapacitors. *Materials*, 14(23):7148, 2021b. 16

Wieland, M., Malacrida, C., Yu, Q., Schlewitz, C., Scapinello, L., Penoni, A., and Ludwigs, S. Conductance and spectroscopic mapping of edot polymer films upon electrochemical doping. *Flexible and Printed Electronics*, 5(1):014016, 2020. 13

Wu, Q., He, T., Zhang, Y., Zhang, J., Wang, Z., Liu, Y., Zhao, L., Wu, Y., and Ran, F. Cyclic stability of supercapacitors: materials, energy storage mechanism, test methods, and device. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(43):24094–24147, 2021. 14

Xu, Y., Lu, W., Xu, G., and Chou, T.-W. Structural supercapacitor composites: A review. *Composites Science and Technology*, 204:108636, 2021. 10

Yaseen, M., Khattak, M. A. K., Humayun, M., Usman, M., Shah, S. S., Bibi, S., Hasnain, B. S. U., Ahmad, S. M., Khan, A., Shah, N., et al. A review of supercapacitors: materials design, modification, and applications. *Energies*, 14(22):7779, 2021. 2, 9, 10, 33

Ye, W., Wang, H., Ning, J., Zhong, Y., and Hu, Y. New types of hybrid electrolytes for supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 57:219–232, 2021. 14

Yu, Y., Xu, A., Zhang, Y., Li, W., and Qin, Y. Evaporation-induced hydrated graphene/polyaniline/carbon cloth integration towards high mass loading supercapacitor electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 445:136727, 2022. 11

Zarshad, N., Rahman, A. U., Wu, J., Ali, A., Raziq, F., Han, L., Wang, P., Li, G., and Ni, H. Enhanced energy density and wide potential window for k incorporated mno2@ carbon cloth supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 415:128967, 2021. 16

Zhang, L., Tang, W., Yang, L., Wang, Z., Jiang, Y., Wang, X., Su, R., Xiao, F., Chen, L., He, P., et al. Polytoluidine blue-coated multiwalled carbon nanotubes: In-situ polymerization based hybrid nanostructure for high performance asymmetric supercapacitors. *Materials Today Chemistry*, 39:102150, 2024a. 60

Zhang, Y., Xu, A., Yu, Y., Ye, S., Zhao, Z., Cao, W., Zhang, S., and Qin, Y. One-step fabrication of integrated graphene/polypyrrole/carbon cloth films for supercapacitor electrodes. *Langmuir*, 40(2):1399–1407, 2024b. 3, 11

Zhou, C., He, S., Yang, H., An, J., Yang, L., Yan, P., and Zhang, H. Influence of acidic type on nanostructures and electrochemical performance of polyaniline for flexible supercapacitors and improved performance based on 3d honeycomb-like nanosheet by doping hpf6 acid. *Electrochimica Acta*, 390:138818, 2021. 3