

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Polímeros Ionoméricos e sua Aplicação em  
Supercapacitores: Potencialidades e Limitações**

**Artur Ribeiro Sampaio**

**SÃO CARLOS -SP**  
**2023**

# **Estudo dos Polímeros Ionoméricos e sua Aplicação em Supercapacitores: Potencialidades e Limitações**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Carlos Henrique Scuracchio

São Carlos-SP  
2023

## DEDICATÓRIA

É com imensa gratidão e amor que dedico este trabalho de conclusão de curso a pessoas que foram essenciais em minha jornada acadêmica e pessoal. Cada conquista alcançada é um reflexo do apoio incondicional que recebi de minha querida mãe, Maria de Fátima, e de meu dedicado pai, Manoel.

A vocês, meus pais, que sempre estiveram ao meu lado, encorajando-me a perseguir meus sonhos e dando-me a base sólida necessária para enfrentar todos os desafios. Suas palavras de sabedoria e seu amor inabalável foram a luz que iluminou o caminho até este momento.

Agradeço também aos meus familiares, cujo apoio e incentivo foram fundamentais. Seja nos momentos de estudo intenso ou nas pausas para relaxar, sempre pude contar com o carinho e encorajamento de todos vocês.

Aos meus amigos, verdadeiros pilares de força e alegria, minha gratidão é imensa. Compartilhamos risadas, desafios e vitórias, construindo memórias que levarei para toda a vida. Cada palavra de encorajamento e cada ombro amigo foram como bálsamos nos momentos mais difíceis.

Este trabalho também é uma celebração de nossa união, da maneira como cada um de vocês moldou minha jornada. Cada conversa inspiradora, cada apoio moral e cada gesto de amor contribuíram para este momento único.

Portanto, é com profunda emoção e admiração que dedico este trabalho a minha mãe Maria de Fátima, meu pai Manoel, a todos os membros de minha família e a meus amigos. Seu apoio e amor foram como as raízes que sustentaram minha jornada, permitindo-me crescer e florescer.

Que este trabalho seja não apenas um marco em minha trajetória, mas também uma homenagem a todos vocês, que me tornaram a pessoa que sou hoje.

Com amor e gratidão,

Artur.

## **AGRADECIMENTO**

Gostaria de expressar minha profunda gratidão à Universidade Federal de São Carlos pelo ambiente propício ao aprendizado e crescimento e agradecer ao meu respeitado professor orientador, Dr. Carlos Henrique Scuracchio, por sua orientação perspicaz e dedicação que foram fundamentais para a concretização deste trabalho. Também sou grato ao meu amigo Bruno Germano, cuja generosidade ao ceder sua residência no último semestre proporcionou um espaço tranquilo e propício para meus estudos. A meus pais, meu agradecimento pelo apoio constante, amor incondicional e pela base sólida que me proporcionaram.



## RESUMO

O seguinte trabalho aborda a importância do estudo acerca de polímeros iônicos e seu uso em supercapacitores. Esses polímeros são materiais que apresentam grupos iônicos em sua estrutura, conferindo propriedades únicas interessantíssimas tal como, alta estabilidade iônica, mecânica e térmica do material. Esses materiais vêm sendo utilizados amplamente em dispositivos para aproveitamento de energia eletroquímica, incluindo células a combustível, eletrocatalise e em baterias recarregáveis, além de promover um importante papel na busca de soluções sustentáveis, sendo aplicados em tecnologias de energia limpa. Supercapacitores, por sua vez, são dispositivos responsáveis por armazenar uma alta densidade de energia em comparação às baterias convencionalmente encontradas. São capazes de liberar essa alta densidade energética de forma rápida, sendo muito bem-vistos em diversas aplicações, tais como veículos elétricos, eletrônicos portáteis e em sistemas de armazenamento de energia. Os supercapacitores também apresentam uma vida útil prolongada, suportando muitos ciclos de carga e descarga sem uma degradação significativa do seu desempenho. Estudar mais a fundo esses materiais e tecnologias, possibilita avanços na questão do desenvolvimento de soluções para o armazenamento de energia de maneira sustentável, eficiente e economicamente viável, contribuindo, conseqüentemente, na transição para fontes de energia renovável e na redução da emissão de carbono. Assim, explorar as propriedades e aplicações desses materiais é de suma importância visando impulsionar a inovação e enfrentar os desafios energéticos e ambientais atuais.

**Palavras-chave:** Polímeros Iônicos. Supercapacitores. Energia Eletroquímica. Armazenamento de Energia. Condutividade Iônica. Sustentabilidade.

## ABSTRACT

The following work addresses the importance of studying ionomeric polymers and supercapacitors. These polymers are materials that contain ions in their structure, providing unique and interesting properties such as high ionic conductivity combined with mechanical and thermal stability. They have been widely used in electrochemical energy applications, including fuel cells, electrocatalysis, and rechargeable batteries, while also playing a significant role in the pursuit of sustainable solutions through their application in clean and sustainable energy technologies. Supercapacitors, on the other hand, are devices responsible for storing a high energy density compared to conventional batteries. They are capable of releasing this high energy density rapidly, making them highly suitable for various applications such as electric vehicles, portable electronics, and energy storage systems. Supercapacitors also exhibit a prolonged lifespan, enduring numerous charge and discharge cycles without significant performance degradation. Delving deeper into the study of these materials and technologies enables advancements in the development of sustainable, efficient, and economically viable energy storage solutions. Consequently, it contributes to the transition towards renewable energy sources and the reduction of carbon emissions. Therefore, exploring the properties and applications of these materials is of paramount importance in driving innovation and addressing current energy and environmental challenges.

**Keyword:** Ionomeric Polymers. Supercapacitors. Electrochemical Energy. Energy Storage. Ionic Conductivity. Sustainability.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Desenho ilustrativo de um supercapacitor de camada elétrica dupla. 16
- Figura 2 - Taxonomia dos supercapacitores. 17
- Figura 3 - Diagrama de um Supercapacitor 18
- Figura 4 - Representação gráfica dos dois mecanismos de pseudocapacitância. Na esquerda (3a) temos a pseudocapacitância redox, consistindo em bolinhas amarelas representando o material redox ativo grudadas próximas a parede do eletrodo e bolinhas azuis e vermelhas representando as cargas positivas e negativas. A figura indica que as cargas positivas, as bolinhas azuis, estão indo em direção do eletrodo. Na direita (3b) há o mecanismo da pseudocapacitância de intercalação, no qual temos pequenos tubos formados losangos cinzas, representando o material oxidado, e bolinhas azuis com “Li<sup>+</sup>” inscrito, que representam os íons de lítio, que no desenho, entram nos pequenos tubos 20
- Figura 5 - Ilustração esquemática de um supercapacitor híbrido com Mn-MOF como eletrodo positivo e rGO como eletrodo negativo em um eletrólito aquoso de KOH. 21
- Figura 6 - Comparação da assinatura eletroquímica para supercapacitores a) híbridos e b) assimétricos típicos com características eletroquímicas de seus eletrodos correspondentes. 23
- Figura 7 - Modelos propostos de alinhamento dos canais hidrofílicos para as membranas Nafion 112 (A, B) e 212 (C). (A) Biaxialidade causada por canais elipsoidais alinhados ao longo da direção de extrusão (seta sólida) no plano da membrana. (B) Biaxialidade causada por canais cilíndricos com anisotropia direcional no plano da membrana em relação à direção através do plano (característica em zigue-zague no plano do filme e perpendicular à direção de extrusão). (C) Canais cilíndricos alinhados uniaxialmente perpendicularmente ao plano da membrana (seta sólida). A seta também indica a direção do gradiente de evaporação do solvente. 27

|  |    |
|--|----|
| Figura 8 - A estrutura do H90+, destacando as diferentes coordenações estados de oxigênio central e periférico. Cada vértice representa um oxigênio, e cada linha uma ligação de hidrogênio. Os átomos de hidrogênio não são mostrando. Assumindo um cluster com três águas de segunda concha, os números (em magnitude crescente) são a dissociação de ligação sequencial entalpias (em kcal/mol) de dados de espectrometria de massa | 28 |
| Figura 9: Estrutura Molecular do Poliestireno  | 31 |
| Figura 10: Estrutura Molecular do SPS  | 31 |
| Figura 11 - Esquema do comportamento da memória de forma térmica. A forma é aquecida acima de $T_c$ , deformada e fixada na forma temporária pelo resfriamento da amostra deformada sob tensão abaixo de $T_c$ . A forma temporária é estável até que a amostra seja reaquecida sem tensão acima de $T_c$ , onde a forma da amostra reverte para a forma permanente.   | 34 |
| Figura 12: Estrutura química dos ionômeros Surlyn produzidos pela DuPont, onde $x$ , $y$ e $z$ denotam as frações molares de etileno, ácido metacrílico e um metacrilato de metal-íon, respectivamente. Note que $(y + z) = (1 - x)$ . Para os produtos atualmente comerciais, $M = \text{Li}, \text{Na}, (\text{Zn})^{1/2}$ e $(\text{Mg})^{1/2}$ .   | 34 |
| Figura 13 - Esquema de impacto balístico e fratura de uma placa de polímero autocicatrizante.  |    |
| Figura 14 - Ilustração esquemática do princípio de funcionamento de um sensor por ressonância plasmônica de superfície (SPR).  | 37 |
| Figura 15 - Estrutura Química do PEDOT:PSS   | 38 |
| Figura 16 - Estrutura Química do PMAA  | 38 |

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros dos dispositivos. As funções de trabalho foram estimadas por Koch

52

## LISTA DE GRÁFICOS

|  |    |
|--|----|
| Gráfico 1: Gráfico de Ragone: densidade de potência em função da densidade de energia para diferentes dispositivos de armazenamento de energia   | 17 |
| Gráfico 2: Módulo em função da temperatura para poliestireno e ionômero de poliestireno sulfonado 7,5 mol%S  | 30 |
| Gráfico 3: Tangente delta em função da temperatura para sais de sódio de ionômeros de poliestireno sulfonados  | 31 |
| Gráfico 4: Viscosidade de fusão de poliestireno sulfonado 2,5 mol% S a 255°C em função da porcentagem de neutralização com NaOH.   | 32 |
| Gráfico 5: A-) Condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos, PEO/LiClO <sub>4</sub> (na proporção molar de 8:1), com diferentes composições contendo o aditivos, ácido cítrico, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PAA e PMAA, na temperatura variam de 20 a 90 C. B-) Dependência da temperatura do iônico condutividade para o eletrólito polimérico composto de PEO:LiClO <sub>4</sub> e PEO:LiClO <sub>4</sub> :PAA/PMAA/Li <sub>0,3</sub> , onde as composições são a) PEO:LiClO <sub>4</sub> :PAA/PMAA/Li <sub>0,3</sub> = 8:1:0,05, b) PEO:LiClO <sub>4</sub> :PAA/PMAA/Li <sub>0,3</sub> = 8:1:0,1, c) PEO:LiClO <sub>4</sub> :PAA/PMAA/Li <sub>0,3</sub> = 8:1:0,15 | 40 |
| Gráfico 6: Condutividade iônica ( $\sigma_e$ , símbolos abertos) e condutividade do dispositivo ( $\sigma_{dev}$ , sólido símbolos) de SCs com um filme PSS:H em vários níveis de UR e um PSS:H água solução plotada versus a capacitância específica.   | 41 |
| Gráfico 7: Estabilidade do ciclo de SCs, com eletrodos CNT e PSS:H como o eletrólito, com e sem vedação usando uma carga-descarga constante densidade de corrente de 0,9 A.g <sup>-1</sup> em ambiente com uma estimativa faixa de umidade de 70–80% UR. A inserção mostra o dispositivo que é laminado com folha de alumínio revestida com polímero   | 42 |
| Gráfico 8: A variação na condutividade e resistividade das membranas da série Nafion 1100 EW com a espessura hidratada da membrana em 1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 25°C.  | 40 |

|  |    |
|--|----|
| Gráfico 9: (a) Curva de absorção de umidade e variação de condutividade do hidrogel PVA/PMAA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ao longo do tempo a 25 °C, 60% de umidade relativa. (b) Curva de tensão-deformação do hidrogel PVA/PMAA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> antes e após a absorção de água. (c) Condutividade iônica do hidrogel PVA/PMAA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> sob diferentes deformações em temperatura ambiente. (d) Variação de massa do hidrogel PVA/PMAA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> sob diferentes deformações em temperatura ambiente. | 44 |
| Gráfico 10: (a) Curva de estresse-deformação de um hidrogel CPHs (PEDOT: PSS 6,3% em peso) (PPH6) antes e após a absorção de água. (b) Comparação da deformação de ruptura para os hidrogéis de PEDOT: PSS com diferentes composições e os efeitos da absorção de água. (c) Comparação do módulo de Young para os hidrogéis de PEDOT: PSS com diferentes composições e os efeitos da absorção de água.   | 45 |
| Gráfico 11: Curvas do módulo de armazenamento dinâmico (E') em função da temperatura, medidas a 1 Hz para ionômeros de (PSS-Na) com diferentes teores de íons. O teor molar de íons é indicado para cada curva.  | 46 |
| Gráfico 12: Curvas TGA de in-situ e pasta PEDOT sob fluxo de ar e gás nitrogênio.  | 47 |
| Gráfico 13: Curvas DSC de in-situ e pasta PEDOT sob fluxo de ar e gás nitrogênio.  | 47 |
| Gráfico 14: Comportamento de TG para o ácido poliacrílico e o ácido polimetacrílico (108°C/min, nitrogênio dinâmico)   | 48 |
| Gráfico 15: Variação da constante dielétrica real com a frequência do PEDOT-PSS  | 49 |
| Gráfico 16: Dependência das perdas dielétricas dos compósitos de PANI-DBSA/PAA em relação ao teor de PANI e à frequência AC  | 50 |
| Gráfico 17: Dependência das constantes dielétricas dos compósitos de PANI-DBSA/PAA em relação ao teor de PANI e à frequência de corrente alternada.  | 50 |
| Gráfico 18: Dependência das condutividades dos compósitos de PANI-DBSA/PAA em relação ao teor de PANI.   | 51 |
| Gráfico 19: Potencial interno e polaridade vs. o componente polar da energia de superfície PEDOT:PSS. Uma tendência linear é encontrada.   | 51 |
| Gráfico 20: Função de distribuição radial entre o oxigênio carboxila-água. As linhas cinzas indicam o par oxigênio carboxila-oxigênio água, e as linhas pretas são para o par oxigênio carboxila-hidrogênio água.  | 53 |

## LISTA DE SIGLAS

EDCL – Capacitor de Dupla Camada Elétrica  
ESR – Resistência Equivalente de Série  
BIOS – Sistema Básico de Entrada e Saída  
SCs - Supercapacitores  
UPSs – Fonte de Energia Ininterrupta  
ASD – Desligamento Automático  
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada  
T<sub>g</sub> – Temperatura de Transição Vítrea  
CFRP – Polimerização de Radical Livre Controlada  
PEMA - Polietileno-co-ácido Metacrílico  
SPR – Eletrólito Polimérico Sólido  
PSS – Ácido Poli(estireno sulfônico)  
PMAA – Ácido Poli(metacrílico)  
PEO – Polietileno Óxido  
PAA – Ácido Poliacrílico  
UR – Umidade Relativa  
CNT – Nanotubo de Carbono  
Nafion – Membrana de Perfluossulfonato  
CPH – Hidrogel de Polímero Condutor  
TGA – Análise Termogravimétrica  
PEDOT – Polietilenodioxitiofeno  
DMSO – Dimetilsulfóxido  
PANI – Poli(anilina)  
DBSA – Ácido Dodecilbenzenossulfônico  
PMMA – Polimetilmetacrilato  
PAEMA – Polímero de [2-(acetacetoxi)etil metacrilato]

## SUMÁRIO

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 1         | <b>INTRODUÇÃO</b>  | 14        |
| 1.1       | OBJETIVOS  | 15        |
| 1.1.1     | <b>Objetivo Geral</b>  | 15        |
| 1.1.2     | <b>Objetivos Específicos</b>                                   | 15        |
| 1.2       | ESTRUTURA DO TRABALHO  | 15        |
| 2         | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>                                   | 15        |
| 2.1       | SUPERCAPACITORES   | 15        |
| 2.1.1     | <b>Conceitos Básicos</b>                                       | 15        |
| 2.1.2     | <b>Tipos de Supercapacitores</b>                               | 18        |
| 2.1.2.1   | Supercapacitores de Dupla Camada                               | 18        |
| 2.1.2.1.1 | <i>Supercapacitores de Dupla Camada – Carvão Ativado</i>       | 18        |
| 2.1.2.1.2 | <i>Supercapacitores de Dupla Camada – Aerogéis</i>             | 19        |
| 2.1.2.1.3 | <i>Supercapacitores de Dupla Camada – Nanotubos de Carbono</i> | 19        |
| 2.1.2.2   | Pseudocapacitores  | 19        |
| 2.1.2.2.1 | <i>Pseudocapacitores – Óxidos Metálicos</i>                    | 20        |
| 2.1.2.3   | Supercapacitores Híbridos                                      | 21        |
| 2.1.2.3.1 | <i>Supercapacitores Híbridos – Compósitos</i>                  | 21        |
| 2.1.2.3.2 | <i>Supercapacitores Híbridos – Tipo Bateria</i>                | 22        |
| 2.1.2.3.3 | <i>Supercapacitores Híbridos – Assimétricos</i>                | 22        |
| 2.1.3     | <b>Aplicações dos Supercapacitores</b>                         | 23        |
| 2.2       | POLÍMEROS IONOMÉRICOS  | 25        |
| 2.2.1     | <b>Conceitos Básicos</b>                                       | 25        |
| 2.2.2     | <b>Propriedades dos Polímeros Ionoméricos</b>                  | 29        |
| 2.2.3     | <b>Aplicações dos Polímeros Ionoméricos</b>                    | <b>33</b> |
| 3         | <b>METODOLOGIA</b>   | 37        |
| 3.1       | TIPO DE PESQUISA   | 37        |
| 3.2       | COLETA DE DADOS  | 37        |
| 3.3       | ANÁLISE DE DADOS   | 38        |
| 4         | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                  | 39        |
| 4.1       | ANÁLISE DOS DADOS COLETADOS                                    | 39        |
| 4.1.1     | <b>Estabilidade e Condutividade Iônica</b>                     | 39        |
| 4.1.2     | <b>Estabilidade Mecânica</b>                                   | 43        |
| 4.1.3     | <b>Estabilidade Térmica</b>                                    | 45        |
| 4.1.4     | <b>Perda Dielétrica</b>  | 48        |
| 4.1.5     | <b>Interface</b>   | 49        |
| 4.2       | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS                               | 51        |
| 5         | <b>CONCLUSÃO</b>   | 57        |
| 5.1       | SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS                               | 59        |
| 6         | <b>REFERÊNCIAS</b>   | 59        |

## 1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos e a crescente preocupação com o meio ambiente têm impulsionado a busca por fontes de energia limpa, eficiente e sustentável. Nesse contexto, supercapacitores têm ganhado destaque como uma alternativa promissora aos sistemas convencionais de armazenamento de energia, apresentando elevada capacidade de carga e descarga, uma longa vida útil e altas taxas de eficiência energética. Entre os inúmeros materiais utilizados para a confecção dos eletrólitos desses supercapacitores, destacam-se os polímeros ionoméricos, que vêm sendo cada vez mais destacados em função de suas propriedades e aplicações. (BRISSE et al., 2018)

Os ionômeros são um grupo especial de polímeros, que apresentam grupos funcionais ionizáveis em sua estrutura molecular, que permitem a formação de complexos iônicos, conferindo aos polímeros propriedades como alta condutividade iônica, alta estabilidade mecânica e térmica, com o bônus de serem materiais flexíveis, leves e de baixo custo de produção (LANDROCK; KAMINSKA, 2011).

Esta pesquisa se dedica ao estudo aprofundado dos polímeros ionoméricos e a forma com que são aplicados em supercapacitores, incluindo a investigação de suas propriedades físico-químicas e mecânicas, bem como o seu desempenho em dispositivos de armazenamento de energia. A compreensão de características e potencialidades de ionômeros, mostra-se essencial para explorar suas vantagens e limitações em aplicações práticas e para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis.

O avanço na compreensão das características dos polímeros ionoméricos em supercapacitores abre caminhos para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia mais eficientes, duráveis e de menor impacto ambiental. Junto a isso, a pesquisa sobre esses polímeros pode catalisar a inovação em outros campos de aplicação, tal como a eletrônica, medicina e tecnologias de transporte, contribuindo para o progresso tecnológico e a promoção de uma sociedade mais sustentável. Assim, o estudo de ionômeros e sua aplicação em supercapacitores é uma área de grande relevância científica e tecnológica, com um enorme potencial de impulsionar avanços significativos na área de armazenamento de energia e suas aplicações diversas.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 **Objetivo Geral**

Essa pesquisa, em geral, tem a função de contribuir para o avanço da ciência e tecnologia dos materiais, fornecendo subsídios para a implementação de novas tecnologias voltadas à armazenagem eficiente e sustentável de energia, além de contribuir para a compreensão da potencialidade dos polímeros iônicos, incentivando o desenvolvimento de novas formulações e estratégias que consigam, de alguma maneira, superar as limitações existentes e impulsionar a adoção desses materiais em larga escala na indústria de supercapacitores.

### 1.1.2 **Objetivos Específicos**

O cerne desse estudo está na investigação do potencial de polímeros iônicos na aplicação em supercapacitores, bem como identificar suas limitações para uma implementação bem-sucedida na área.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Dada a introdução, o trabalho seguirá com a fundamentação teórica, passando pelos conceitos básicos, propriedades, aplicações e tipos de supercapacitores e polímeros iônicos. Em seguida, será apresentada a metodologia abordada para o estudo de dados do trabalho, seguida de sua discussão e por fim, a conclusão do trabalho, com suas limitações e sugestões para estudos futuros, e as referências abordadas durante toda sua confecção.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 SUPERCAPACITORES

#### 2.1.1 **Conceitos Básicos**

Supercapacitores são capacitores eletroquímicos que armazenam energia por meio de processos eletrostáticos e/ou troca de carga na interface eletrodo-eletrólito, sendo compostos por eletrodos de alta área superficial (carvão ativado, nanotubos de carbono e óxidos metálicos combinados com polímeros condutores). A princípio, esses capacitores seguem os mesmos princípios de capacitores convencionais, no entanto, diferente deles, possuem eletrodos com área superficial muito maiores e dielétricos mais finos definidos pela espessura de dupla camada, resultando em uma maior capacitância e energia armazenada (Alves, 2019).

Quando esses eletrodos são carregados, forma-se uma carga oposta em cada lado do isolante, formando o que se chama de camada elétrica dupla, fazendo com que a capacitância do supercondutor seja diretamente proporcional à área dos eletrodos e inversamente proporcional à distância entre as placas, veja a Figura 1 (Barbosa, 2017):

Figura 1: Desenho ilustrativo de um supercapacitor de camada elétrica dupla.

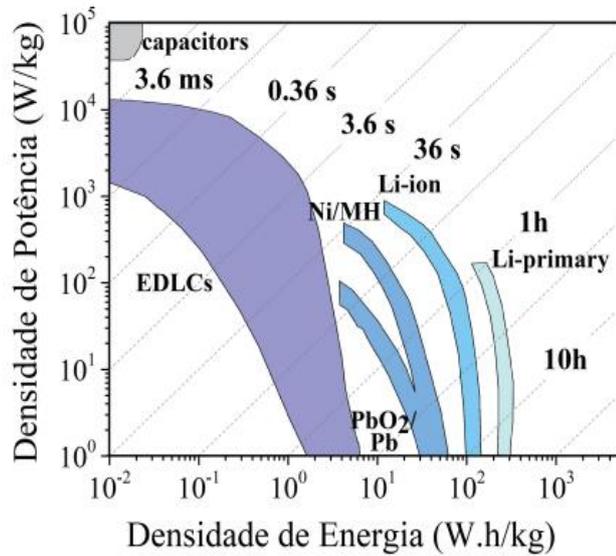


Fonte: Alves (2019)

Portanto, enquanto os capacitores convencionais possuem valores na ordem de micro e mili farads, os capacitores eletroquímicos podem atingir a ordem de dezenas, centenas e até mesmo, milhares de farads por dispositivo.

A busca por dispositivos cada vez mais leves, eficazes e compactos para o armazenamento de energia, propiciaram a investigação acerca do aprimoramento dos materiais dos eletrodos e eletrólitos desses supercapacitores. Assim, os eletrodos mais utilizados nesses dispositivos são compostos de carvão ativado com poros de tamanho micro (menor que 2nm) e meso (entre 2-50nm) combinados com óxidos metálicos, promovendo uma boa estabilidade química, alta condutividade elétrica e grande área superficial (em razão dos compostos de carbono), com comportamento faradáico (pseudocapacitância, em razão dos óxidos metálicos), semelhante ao das baterias. As baterias convencionais de íon lítio são conhecidas por apresentarem uma alta densidade de energia e uma baixa densidade de potência, enquanto os supercapacitores são conhecidos por apresentarem uma menor densidade de energia, porém com uma alta densidade de potência (no entanto, ainda assim, apresentam uma densidade energética maior do que os capacitores convencionais), conforme mostrado no Gráfico 1 (Alves, 2019):

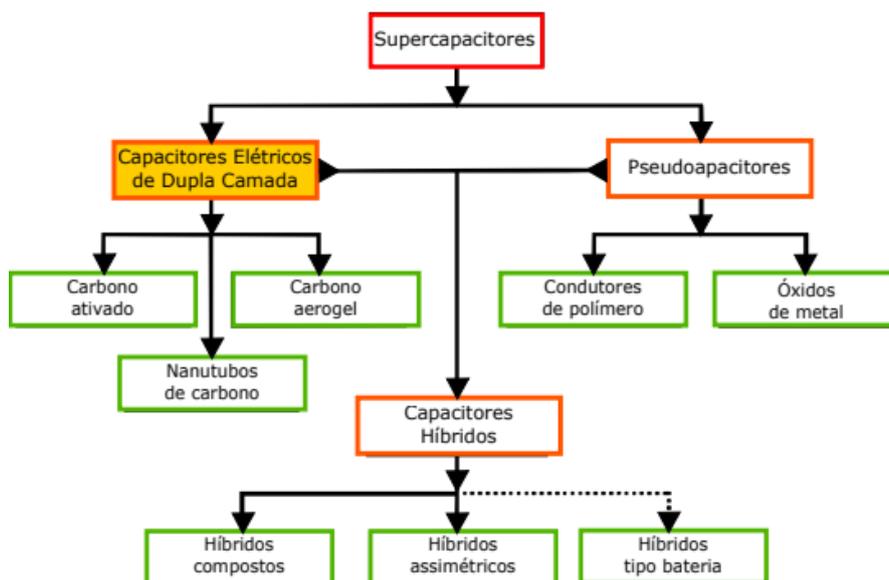
Gráfico 1: Gráfico de Ragone: densidade de potência em função da densidade de energia para diferentes dispositivos de armazenamento de energia



Fonte: Alves (2019)

Os supercapacitores podem ser divididos em 3 famílias diferentes (dupla camada, pseudocapacitores e capacitores híbridos), cada uma delas com seus subgrupos e cada subgrupo com seu mecanismo único de armazenamento de carga. No próximo tópico, serão estudados com maior exatidão cada um desses itens.

Figura 2: Taxonomia dos supercapacitores.

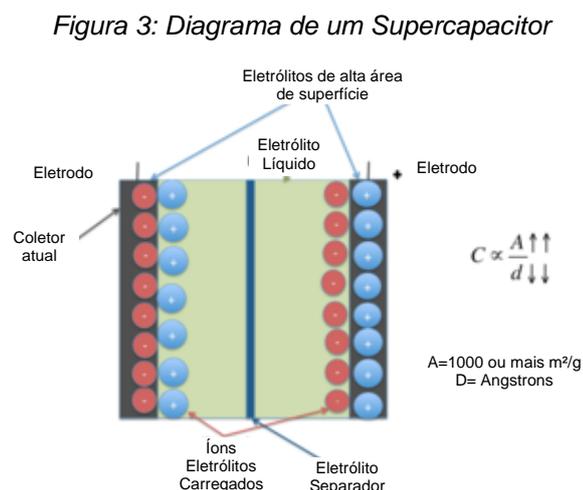


Fonte: Alves (2019)

## 2.1.2 Tipos de Supercapacitores

### 2.1.2.1 Supercapacitores de Dupla Camada

Seguindo o tema introduzido anteriormente, esse tópico terá início com a descrição dos capacitores elétricos de dupla camada, que são construídos com eletrodos de carbono, um eletrólito e um separador. Esses dispositivos armazenam carga eletrostaticamente, sem transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito, sendo que durante a carga, os íons presentes no eletrólito interagem com o material do eletrodo, resultando em uma mudança química reversível na estrutura do eletrodo. Essas reações podem se dar de diferentes maneiras dependendo do material escolhido como material para a confecção do eletrodo, podendo ser dividido em carvões ativados, aerogéis e nanotubos de carbono. (MCLEAN et al., 2006)



Fonte: Electrochemical Double Layer Capacitors (Supercapacitors) (2012)

Tal como nas baterias, os supercapacitores armazenam energia através da separação e movimentação de cargas, apresentando eletrodos, eletrólitos e um separador que irá permitir a transferência de íons. Quando uma voltagem é aplicada, íons do eletrólito entram nos poros dos eletrodos de carga oposta, formando uma camada carregada com distância muito pequena, o que ocorre em decorrência da porosidade do material do eletrodo, sendo que a alta capacitância do supercapacitor é resultado da grande área de superfície e da pequena distância entre camadas. (“Electrochemical Double Layer Capacitors (Supercapacitors)”, 2012)

#### 2.1.2.1.1 *Supercapacitores de Dupla Camada – Carvão Ativado*

O carvão ativado é o material de eletrodo mais utilizado nos capacitores de dupla camada, em decorrência do seu custo mais baixo e sua área superficial maior quando comparada com outros materiais à base de carbono. Apresenta uma estrutura porosa complexa composta por microporos, mesoporos e macroporos, que contribuem para extensão de sua área superficial (no entanto, nem toda ela é utilizada para armazenamento de carga, em decorrência do tamanho dos íons do eletrólito). Além disso, a distribuição de tamanho de poros afeta a densidade de energia e a densidade de potência do dispositivo. (MCLEAN et al., 2006)

#### 2.1.2.1.2 *Supercapacitores de Dupla Camada – Aerogéis*

Os aerogéis de carbono, por sua vez, são formados por uma rede contínua de nanopartículas de carbono condutoras (nanotubos de carbono, grafeno, carbono ativado, entre outras), com mesoporos intercalados. Esse material apresenta uma resistência equivalente em série inferior em comparação ao carvão ativado, resultando em uma maior potência disponível no capacitor. (MCLEAN et al., 2006)

#### 2.1.2.1.3 *Supercapacitores de Dupla Camada – Nanotubos de Carbono*

Os nanotubos de carbono apresentam uma estrutura única de nanotubos entrelaçados, permitindo uma distribuição contínua de carga e a consequente utilização eficiente da área. Esses materiais fornecem uma capacitância comparável aos eletrodos de carvão ativado (apesar de terem uma área superficial menor), além de possuírem uma resistência equivalente em série menor, possibilitando densidades de potência mais altas. (MCLEAN et al., 2006)

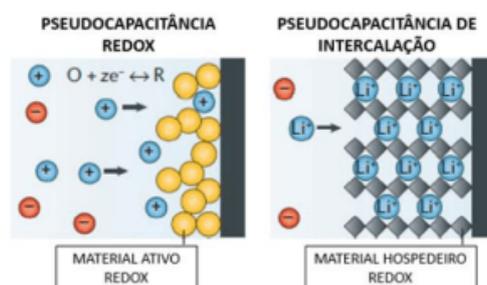
#### 2.1.2.2 Pseudocapacitores

Já os pseudocapacitores, se diferem dos capacitores de dupla camada na maneira com que eles armazenam carga, já que enquanto os EDLC armazenam carga eletrostaticamente, os pseudocapacitores irão armazenar de forma faradaica a partir da transferência de carga entre eletrodo e eletrólito, o que é alcançado por meio de processos de eletrosorção, reações de redução-oxidação e intercalação.

Com esses processos, esses pseudocapacitores são capazes de atingir capacitâncias e densidades de energia maiores que os EDLC. Esses pseudocapacitores podem ser confeccionados a partir de polímeros condutores (que

serão analisados nos próximos tópicos) e óxidos metálicos. (MCLEAN et al., 2006)

Figura 4: Representação gráfica dos dois mecanismos de pseudocapacitância. Na esquerda (3a) temos a pseudocapacitância redox, consistindo em círculos amarelos representando o material redox ativo grudadas próximas a parede do eletrodo e círculos azuis e vermelhos representando as cargas positivas e negativas. A figura indica que as cargas positivas, os círculos azuis, estão indo em direção do eletrodo. Na direita (3b) há o mecanismo da pseudocapacitância de intercalação, no qual temos pequenos tubos formados losangos cinzas, representando o material oxidado, e bolinhas azuis com "Li+" inscrito, que representam os íons de lítio, que no desenho, entram nos pequenos tubos



Fonte: CAINELLI, 2023

Na pseudocapacitância redox, quando um potencial é aplicado, cátions do eletrólito se movem para a superfície do eletrodo, formando uma dupla camada adsorvida. Essa camada medeia a reação redox entre o eletrólito e o eletrodo, sendo muito rápida e permitindo um carregamento veloz. A energia é armazenada como mudança de estado de oxidação do eletrodo, podendo ser facilmente recuperada ao reverter o potencial, garantindo longa vida útil. Pode ocorrer também um fenômeno de intercalação, no qual caminhos verticais são formados na superfície do eletrodo permitindo a movimentação de íons, aumentando a capacitância e quanto maior a área superficial do eletrodo, maior sua capacidade de armazenamento de cargas. (CAINELLI, 2023)

#### 2.1.2.2.1 Pseudocapacitores – Óxidos Metálicos

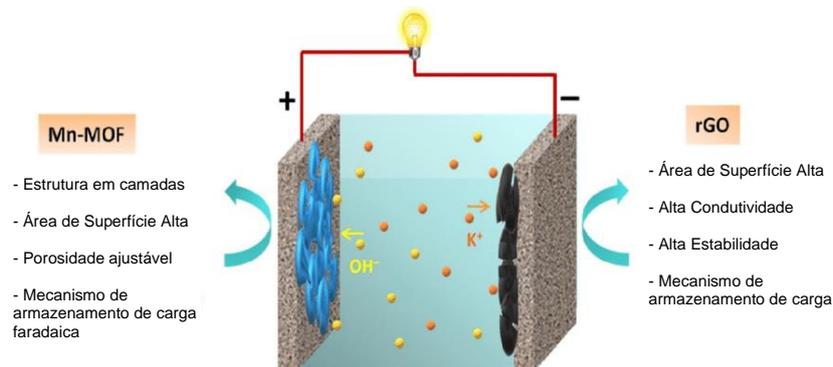
Os óxidos metálicos são explorados como materiais de eletrodo em decorrência de sua alta condutividade e alta capacitância, que é gerada a partir da inserção e da remoção de prótons de sua estrutura amorfa. O principal óxido empregado é o de rutênio, que possui uma resistência equivalente inferior aos demais materiais de eletrodo, o que lhe dá um enorme potencial para alcançar

maior densidade de energia e de potência em comparação a outros tipos de pseudocapacitores, no entanto, trata-se de um material muito caro, impactando negativamente em sua utilização. (MCLEAN et al., 2006)

### 2.1.2.3 Supercapacitores Híbridos

Por fim, os capacitores híbridos possuem o objetivo de combinar os pontos positivos de EDLC e de pseudocapacitores, de maneira a minimizar suas desvantagens e obter um desempenho mais aprimorado, fazendo, dessa forma, uso de processos Faradaicos e não Faradaicos para armazenar carga, alcançando densidades de energia superiores às dos EDLC, sem comprometerem a estabilidade de ciclagem e a acessibilidade que têm gerado limitações para um maior sucesso dos supercapacitores. Dentre os mais comuns, existe o compósito, o assimétrico e o tipo bateria. (MCLEAN et al., 2006)

Figura 5: Ilustração esquemática de um supercapacitor híbrido com Mn-MOF como eletrodo positivo e rGO como eletrodo negativo em um eletrólito aquoso de KOH.



Fonte: ABBAS et al (2020)

O desenvolvimento futuro desses capacitores híbridos visa melhorar a cinética de reação dos eletrodos para manter altas densidades de potência, dadas as características pseudocapacitivas que podem afetar a resistência equivalente em série (ESR). Junto a esse ponto, avanço nos materiais do cátodo a base de carbono são necessários para aumentar mais ainda o desempenho capacitivo e sua contribuição para uma maior densidade de energia. (ABBAS et al., 2020)

#### 2.1.2.3.1 Supercapacitores Híbridos – Compósitos

Os eletrodos compósitos compõem materiais a base de carbono com

materiais poliméricos condutores ou óxidos metálicos, combinando mecanismos de armazenamento de carga física e química em um único eletrodo, aumentando sua capacitância e sua estabilidade de ciclagem. Sua estrutura emaranhada proporciona uma distribuição tridimensional uniforme de carga e reduz o estresse mecânico durante as reações eletroquímicas, permitindo com que esses eletrodos compósitos atinjam uma estabilidade de ciclagem comparada à dos EDCLs. (MCLEAN et al., 2006)

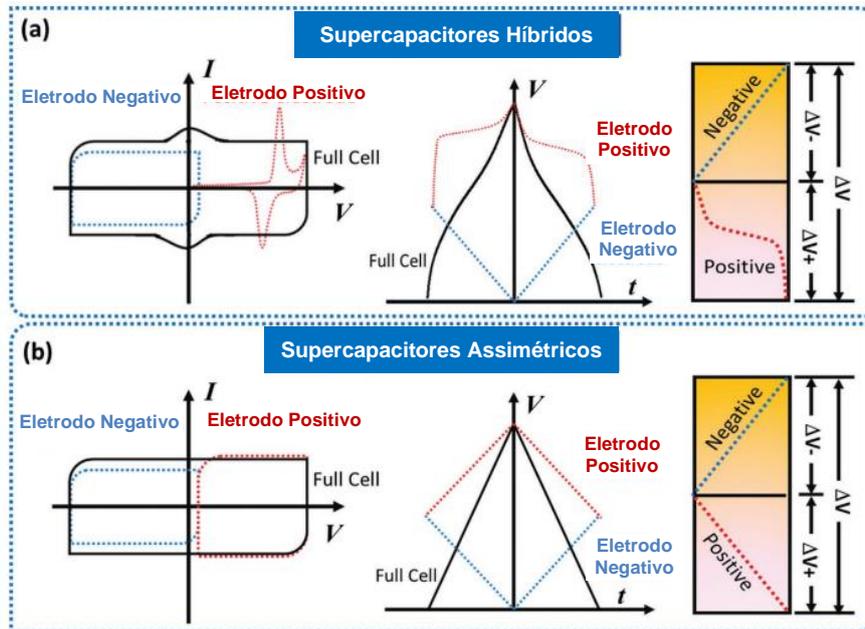
#### 2.1.2.3.2 *Supercapacitores Híbridos – Tipo Bateria*

Os “tipo bateria” são um tipo especial que combina um eletrodo de supercapacitor e um eletrodo de bateria, obtendo uma combinação que inclui alta energia dos sistemas de bateria e alta potência, vida útil e tempo de recarga baixo dos supercapacitores (MCLEAN et al., 2006). Alguns eletrodos positivos apresentam sobretensões elevadas de evolução de oxigênio, o que permite que o eletrodo opere acima do seu limite termodinâmico de potencial. Esse aumento impulsiona o desempenho específico da célula híbrida, acompanhado de um aumento na capacidade específica do dispositivo híbrido. Além disso, a capacidade específica é ampliada em decorrência da ampliação da janela eletroquímica de operação do eletrodo positivo em relação aos eletrodos capacitivos. Por fim, a redução de massa de material ativo necessária para equilibrar a carga armazenada no eletrodo negativo também é um benefício dos híbridos do tipo bateria. (BRISSE et al., 2018)

#### 2.1.2.3.3 *Supercapacitores Híbridos – Assimétricos*

Para encerrar esse tópico, supercapacitores assimétricos são compostos por um eletrodo negativo do capacitor de dupla camada elétrica e um eletrodo positivo do pseudocapacitor (YUN; HE, 2023). Se diferem simplesmente por apresentar uma curva voltametria cíclica do tipo caixa retangular ideal e uma curva de descarga galvanostática triangular para o dispositivo completo, veja na figura 6 (CHODANKAR et al., 2020):

Figura 6: Comparação da assinatura eletroquímica para supercapacitores a) híbridos e b) assimétricos típicos com características eletroquímicas de seus eletrodos correspondentes.



Fonte: CHODANKAR et al. (2020)

### 2.1.3 Aplicações dos Supercapacitores

O crescimento exponencial da demanda energética tem motivado uma corrida tecnológica por meios eficientes de armazenagem de energia. Com isso, os supercapacitores em decorrência de sua alta ciclabilidade, capacidade de carga rápida e confiabilidade, acabaram tendo o seu devido destaque, proporcionando a eles uma série de variadas aplicações que vão desde fontes renováveis de energia, até sistemas de transporte público (FERREIRA; POMILIO, 2005).

Em dispositivos eletrônicos, a carência por dispositivos mais baratos e com um menor peso e volume tornaram os supercapacitores extremamente atraentes, em especial os portáteis, sendo usados para evitar a perda de informação na memória ou de configuração do BIOS no caso de uma possível falha ou substituição da fonte primária original, suprindo picos de potência em transmissões de dados sem fios, se responsabilizando pelo “zoom” e “flash” das câmeras desses dispositivos, dos displays, além do aumento da durabilidade e da redução do dimensionamento da fonte de energia. Em circuitos que exigem uma baixa densidade de energia o supercapacitor é utilizado para substituir o uso da bateria, barateando e melhorando o desempenho do produto (FERREIRA; POMILIO, 2005).

Em relação ao armazenamento de energia, seguindo o propósito de lidar com

uma alta dinâmica, esses supercapacitores podem ser utilizados para a estabilização da energia solar e eólica. Esse fato foi comprovado em uma usina que se localiza na Califórnia, na qual as crescentes instalações de energia solar e eólica intermitentes estavam ameaçando a estabilidade da rede elétrica do local. Dessa forma, como eram necessários cerca de 30 segundos de armazenamento de energia, foi projetado um sistema de armazenamento de SCs que demonstraram sua capacidade de suavizar as flutuações de energia solar de curto prazo (BERRUETA et al., 2019). Outra vantagem é o aumento da vida útil do sistema, a partir do momento em que o SC evita a degradação da bateria em relação aos picos de potência e apresenta uma faixa de temperatura bastante ampla e um ciclo de vida longo (FERREIRA; POMILIO, 2005).

Outra aplicação interessante se dá em fontes de alimentação ininterruptas (UPS) que são utilizadas para melhorar a qualidade da energia e garantir a confiabilidade da energia de backup, sendo que durante reduções de tensão ou interrupções completas do fornecimento de energia, essa deve ser fornecida por sistemas de armazenamento de energia local. Atualmente esses sistemas para UPSs são confeccionados com baterias de chumbo-ácido, que apresentam várias desvantagens como baixa densidade de potência e ciclos de carga/descarga limitados. Nessa aplicação, as baterias conseguem fornecer até 15 minutos de energia de *backup*, enquanto os SCs podem fornecer até 20 segundos de energia em sua potência máxima, fazendo assim, que sejam uma boa substituição para baterias apenas quando não é uma longa duração de fornecimento (LAHYANI et al., 2013).

Nesse mesmo sentido, supercapacitores também têm sido empregados em sistemas de acionamento de velocidade variável (ASD) que alimentam motores de indução a partir de uma tensão contínua. (J.L. DURAN-GOMEZ; P.N. ENJETI; ANNETTE VON JOUANNE, 2002). Esses dispositivos são frequentemente suscetíveis à perturbações na energia elétrica, fazendo com que seja interessante o emprego de supercapacitores de maneira a manter a tensão de todo o sistema estável (FERREIRA; POMILIO, 2005).

Em sistemas de transporte, as linhas de metrô e ônibus elétrico são alimentadas por subestações retificadoras, conectadas a redes de distribuição com tensão média de 500 a 700 volts. Estudos propõem a troca dessas subestações retificadoras por estações compensadoras, com base em supercapacitores, para

compensar a queda de tensão resistiva em pontos mais frágeis do circuito. (FERREIRA; POMILIO, 2005). Além disso, esses dispositivos apresentam a capacidade de acumular a energia de frenagem desses meios de transporte, em estações conversoras equipadas com inversores trifásicos, transformadores e dispositivos auxiliares, a energia convertida pode ser retida ou redistribuída para a rede de energia, podendo ser utilizada em outro veículo da mesma linha de bondes, trens ou ônibus elétricos (DRABEK; STREIT, 2009).

Supercapacitores podem ser empregados também em sistemas de condicionamento de energia no geral. Eles protegem dispositivos que são muito prejudicados por variações de tensão na rede elétrica, que apesar de serem graves, duram um curto período (em média, 1s), fazendo com que sistemas que empregam SCs seja bastante adequado para prover confiabilidade e qualidade de energia suprida à carga. Dessa forma, torna-se possível a compensação de potência reativa, a redução de corrente harmônica, a compensação de cargas desequilibradas e a atenuação de cargas pulsantes que estejam atingindo o dispositivo (DRABEK; STREIT, 2009).

Por fim, uma aplicação que tem chamado atenção para a flexibilidade dos supercapacitores, trata-se da implementação em peles eletrônicas artificiais e eletrônicos vestíveis, sendo utilizados como um sistema de energia portátil, oferecendo soluções mais leves e seguras quando comparados a baterias convencionais (YAN et al., 2022).

## 2.2 POLÍMEROS IONOMÉRICOS

### 2.2.1 Conceitos Básicos

Seguindo a definição estabelecida pela IUPAC, um polímero ionomérico, ou ionômero, trata-se de uma macromolécula na qual uma pequena, porém significativa, parte das unidades constitucionais apresenta grupos ionizáveis, iônicos, ou ambos (JENKINS et al., 1996).

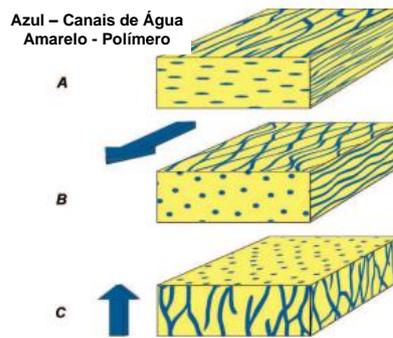
O termo “ionômero” foi utilizado inicialmente por Rees Da Dupont com o objetivo de descrever copolímeros de etileno e de ácido metacrílico que foram parcialmente neutralizados com sódio ou zinco, sendo que foram comercializados pela primeira vez em 1964 como Surlyn. A partir de então, esse material ganhou espaço no mercado, sendo comercializado por outras empresas, tal como a Exxon-Mobil e a Dow Chemical. Esses materiais são caracterizados por apresentarem

grupos ácidos ou iônicos ligados a eles e mesmo em baixas concentrações, esses grupos apresentam a capacidade de alterar de maneira significativa as propriedades mecânicas, físicas, óticas, dielétricas e térmicas do polímero. Essas mudanças acontecem em decorrência da formação de ligações químicas entre as cadeias do polímero, que ocorrem por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos e através de ligações dipolo-dipolo entre os grupos iônicos quando neutralizados. Os polímeros ionoméricos são como pequenos quebra-cabeças em miniatura, com peças chamadas grupos iônicos. Eles são organizados de forma aleatória na cadeia do polímero, criando pequenas áreas chamadas de nanodomínios. Isso acontece em materiais como copolímeros de bloco e nanocompósitos. (ZHANG et al., 2014).

A maioria desses materiais têm sido estudados visando sua aplicabilidade em células de combustível. No entanto, por essas células de combustível apresentam uma temperatura de operação mais alta em relação à temperatura de operação de supercapacitores, fazendo com que o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos condutores em baixas temperaturas, para supercapacitores, tenha sido bastante limitado. Objetivando otimizar esses eletrólitos para capacitores sólidos, é necessário entender inicialmente os mecanismos de migração de prótons em temperaturas que estejam abaixo ou pelo menos, próximas à ambiente. Esses mecanismos constituem os canais ionoméricos, saltos de prótons, difusão e transporte direto pelos movimentos da cadeia polimérica (GAO; LIAN, 2014).

Nos casos do transporte por canais ionoméricos, esses canais consistem em uma estrutura de separação de fases em que os prótons podem ser conduzidos através de coordenação iônica, especialmente em ambientes com água presente. Esses canais permitem que os prótons se movam entre as moléculas de água e os grupos funcionais do polímero, com essa transferência acontecendo em um ambiente com baixa energia de ativação, facilitando a condução. Esses canais estarem alinhados mostra-se crucial para a otimização da condutividade protônica e a partir de técnicas de ressonância magnética nuclear de deutério, é possível quantificar a orientação desses canais, possibilitando controlar a condutividade protônica que determinado ionômero possuirá, veja a seguir um exemplo desse tipo de mecanismo de condução (LEE et al., 2022):

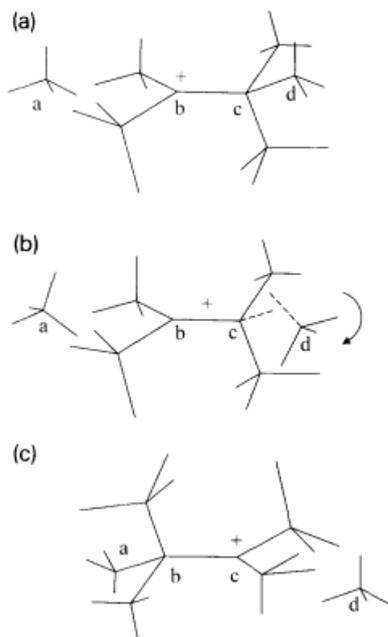
Figura 7: Modelos propostos de alinhamento dos canais hidrofílicos para as membranas Nafion 112 (A, B) e 212 (C). (A) Biaxialidade causada por canais elipsoidais alinhados ao longo da direção de extrusão (seta sólida) no plano da membrana. (B) Biaxialidade causada por canais cilíndricos com anisotropia direcional no plano da membrana em relação à direção através do plano (característica em zigue-zague no plano do filme e perpendicular à direção de extrusão). (C) Canais cilíndricos alinhados uniaxialmente perpendicularmente ao plano da membrana (seta sólida). A seta também indica a direção do gradiente de evaporação do solvente.



Fonte: LEE et al., 2022

No mecanismo Grotthuss, a mobilidade se dá a partir da formação ou da quebra de ligações de hidrogênio entre íons e moléculas de água, fazendo com que os prótons acabem por “saltar” de um sítio iônico não complexado para o outro, caracterizados por poços de potencial (de baixa ativação) correspondentes ao doador e ao receptor de prótons. Para analisar esse mecanismo, é interessante considerar moléculas  $H_3O^+$  coordenadas triplamente, ou seja, o cátion  $H_9O_4^+$  como o estado reagente. Dessa forma, o passo limitante que envolve a velocidade da reação, será a quebra da ligação de hidrogênio da segunda camada de solvatação (sendo importante que a primeira se mantenha intacta, garantindo que os íons se mantenham próximos uns dos outros, permitindo que a transferência de prótons se dê de maneira mais eficiente), sendo que esse primeiro passo, leva à isomerização de  $H_9O_4^+$  em  $H_5O_2^+$ . A figura a 7 identifica os 4 átomos de oxigênio como “a”, “b”, “c” e “d” para simplificar o entendimento da reação (AGMON, 1995).

Figura 8: A estrutura do  $H90^+$ , destacando as diferentes coordenações estados de oxigênio central e periférico. Cada vértice representa um oxigênio, e cada linha uma ligação de hidrogênio. Os átomos de hidrogênio não são mostrando. Assumindo um cluster com três águas de segunda concha, os números (em magnitude crescente) são a dissociação de ligação sequencial entalpias (em kcal/mol) de dados de espectrometria de massa



Fonte: AGMON, (1995)

Observa-se então que inicialmente o próton está em  $O_b$  e que  $H_{2O_c}$  é um dos ligantes da primeira camada de solvatação. A ruptura da ligação entre  $H_{2O_c}$  e  $H_{2O_d}$  é considerada o passo limitante da taxa, após isso ocorre o rearranjo das distâncias e ângulos entre os átomos, formando  $H_{2O_b}$  e  $H^+O_cH_2$ . Subseqüentemente a isso, flutuações rápidas nos dipolos de água circundantes estabilizam de maneira momentânea  $O_b$  e  $O_c$ , levando à grandes polarizabilidades de prótons nesse complexo. Assim, eventualmente uma das flutuações se acopla à reorientação da água  $H_{2O_a}$  que doa a quarta ligação de hidrogênio para  $O_b$  e dessa forma, agora o próton está localizado em  $O_c$ . Uma comparação interessante para relacionar com o mecanismo de Grotthuss, seria a passagem de Moisés pelo aberto Mar Vermelho, com ele se abrindo a sua frente e se fechando conforme passa (AGMON, 1995).

No mecanismo de difusão, por sua vez, os prótons formam complexos com moléculas de solvente e se difundem, sendo um processo mais lento (visto que a difusão dos íons hidrogênio-água pode vir a formar ligações de hidrogênio com outras moléculas de água), que apresenta uma energia de ligação maior e que

possui uma menor mobilidade de prótons quando comparado ao mecanismo de Grotthuss (GAO; LIAN, 2014).

Por fim, a movimentação dos prótons também pode ocorrer em decorrência de movimentos segmentais das cadeias poliméricas. Porém, esse tipo de transporte de prótons é restrito à fase amorfa, já que nessa fase as cadeias estão livres para se movimentarem (fazendo com que esse tipo de transporte só seja possível acima de  $T_g$ ). Na fase amorfa, os segmentos de cadeias dos polímeros apresentam a capacidade de vibrar, reduzindo dessa forma a distância e facilitando a condução de prótons (GAO; LIAN, 2014).

Tendo conhecimento acerca da maneira com a qual os prótons são conduzidos nesses materiais, também é interessante, saber um pouco acerca de como esses materiais são sintetizados. Os ionômeros podem ser sintetizados pela copolimerização direta de monômeros iônicos e não-iônicos ou por modificação pós-polimerização, como condições de reação agressivas (sulfonação e clorometilação, por exemplo) e purificação. Atualmente, pesquisas em polimerização de radical livre controlada (CFRP) e líquidos iônicos possibilitaram avanços na copolimerização direta. A CFRP permite a produção de polímeros com massa molar e distribuição de monômeros controlados, enquanto os líquidos iônicos por sua vez, têm sido explorados como monômeros para a polimerização de ionômeros, em decorrência de seu baixo ponto de fusão e capacidade de polimerização com ionômeros hidrofóbicos (como o polietileno ionômero, por exemplo). A polimerização de radical livre controlada, tem também o potencial para sintetizar ionômeros telecênicos (usados como blocos de construção supramoleculares), oferecendo, dessa maneira, soluções para desafios na síntese de polímeros ionoméricos e permitindo a criação de estruturas cada vez mais complexas e com propriedades únicas, como essas que serão introduzidas no próximo tópico (ZHANG et al., 2014).

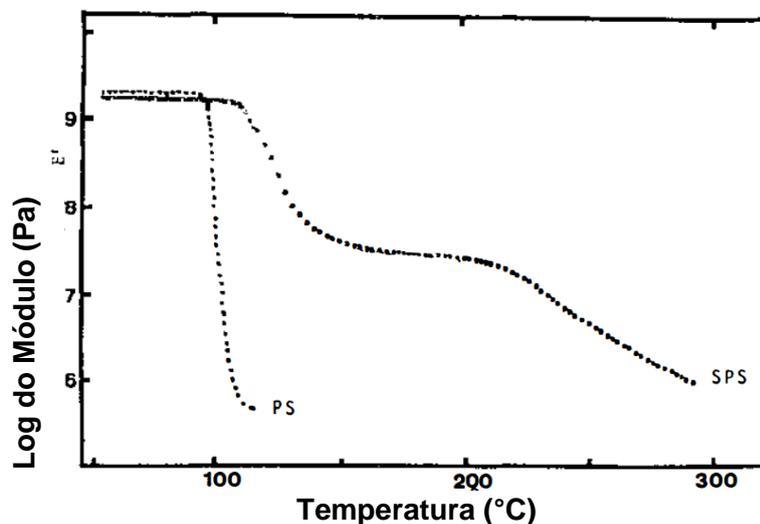
### **2.2.2 Propriedades dos Polímeros Ionoméricos**

Os ionômeros de estado sólido apresentam características únicas em decorrência da combinação de componentes não iônicos e iônicos em um mesmo material, fazendo com que a interação entre as forças coulombianas e elásticas produzam microestruturas responsáveis por governar diretamente as propriedades do material. Para citar algumas dessas propriedades, o poliestireno atático (para que o polímero possa ser considerado verdadeiramente amorfo) levemente

sulfonado será o sistema escolhido para ser analisado (LANTMAN; MACKNIGHT; LUNDBERG, 1989).

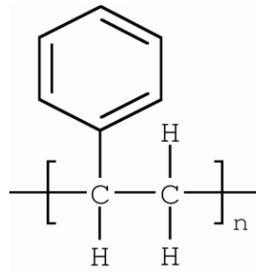
Em condições ambientes (tanto de temperatura, quanto de pressão) o poliestireno encontra-se em estado vítreo (abaixo de sua  $T_g$ ) e ao ser aquecido acima de sua temperatura de transição vítrea, o seu módulo mecânico cai em várias ordens de magnitude. No entanto, ao serem introduzidos os grupos iônicos, vai ser possível perceber mudanças significativas nas propriedades mecânicas e térmicas desses polímeros, isso porque esses grupos atuam como pontos de ligação cruzada, tornando o material mais elástico e resistente ao estresse. Assim, em baixas temperaturas esse monômero continuará apresentando características vítreas, enquanto em altas temperaturas ele poderá ser deformado como uma borracha e, caso submetido à temperaturas ainda maiores, esse material poderá ser processado como um fluido viscoso. Veja no Gráfico 2 (LANTMAN; MACKNIGHT; LUNDBERG, 1989):

Gráfico 2: Módulo em função da temperatura para poliestireno e ionômero de poliestireno sulfonado 7,5 mol%S.



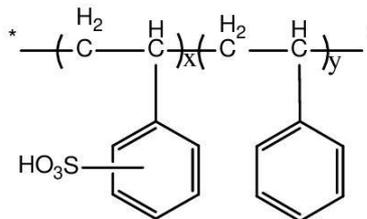
Fonte: LANTMAN; MACKNIGHT; LUNDBERG (1989)

Figura 9: Estrutura Molecular do Poliestireno



Fonte: PORTO, [s.d.]

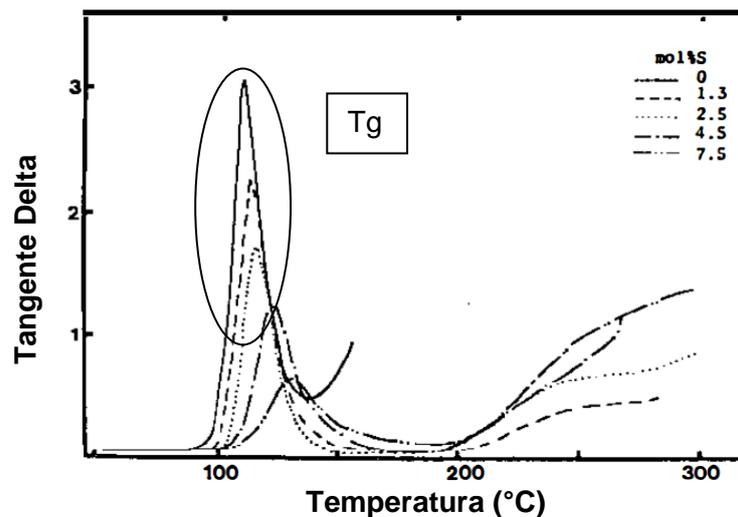
Figura 10: Estrutura Molecular do SPS



Fonte: "Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells", 2019

A temperatura de transição vítrea também será alterada, a partir do momento em que a rigidez será maior com a presença dessas ligações iônicas fazendo com que a temperatura de transição vítrea seja maior do que no polímero virgem, como no Gráfico 3:

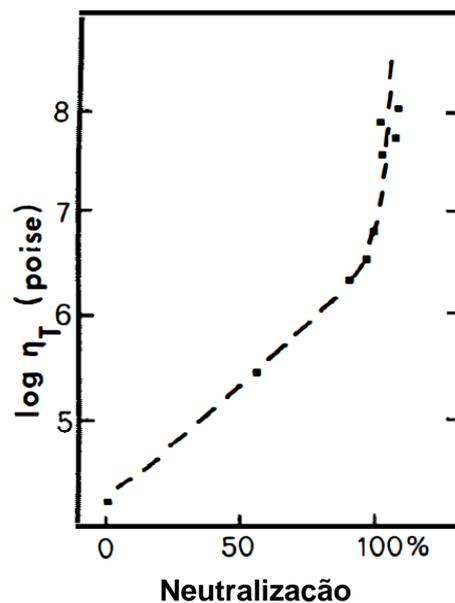
Gráfico 3: Tangente delta em função da temperatura para sais de sódio de ionômeros de poliestireno sulfonados.



Fonte: LANTMAN; MACKNIGHT; LUNDBERG (1989)

Por fim, outra propriedade que é alterada pela presença desses grupos iônicos é a da viscosidade do material fundido, dependendo diretamente do grau de neutralização, já que quanto mais associações iônicas são formadas, mais a viscosidade do material aumenta. Para dimensionar o quanto as viscosidades são altas, um polímero fundido que apresente mais de 1% do mol em teor iônico, já não é um material viável de ser processado. Veja no Gráfico 4:

Gráfico 4: Viscosidade de fusão de poliestireno sulfonado 2,5 mol% S a 255°C em função da porcentagem de neutralização com NaOH.



Fonte: LANTMAN; MACKNIGHT; LUNDBERG (1989)

Portanto, a compreensão e o controle dessas propriedades de ionômeros são essenciais para a exploração de seu potencial em diversas aplicações.

As propriedades das soluções de ionômeros, por sua vez, são um campo de pesquisa recente e que se encontra em rápido crescimento. A presença de espécies iônicas e não iônicas em soluções causa fenômenos interessantes em razão da coexistência de entidades polares e apolares. Os polímeros ionoméricos são insolúveis na maioria dos solventes hidrocarbonetos convencionais, no entanto, podem vir a ser solubilizados pela adição de pequenas quantidades de cossolventes polares. Essa combinação de fatores faz com que exista uma grande variedade de comportamentos da viscosidade da solução, podendo aumentar, manter-se constante ou apresentar máximos e mínimos em decorrência de diferentes faixas de temperaturas, exibindo assim uma dependência complexa em relação ao tempo do processamento e a taxa de cisalhamento a que o material é submetido, essas

soluções podem apresentar comportamento de polieletrólito, no qual a repulsão de cargas elétricas semelhantes causa uma expansão das cadeias poliméricas. A mesma viscosidade aumenta com a diminuição da concentração do polímero na solução, seguindo uma relação descrita pela equação de Fuoss (HARA; LEE; JIAN, 1987):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{1 + Bc^{1/2}}$$

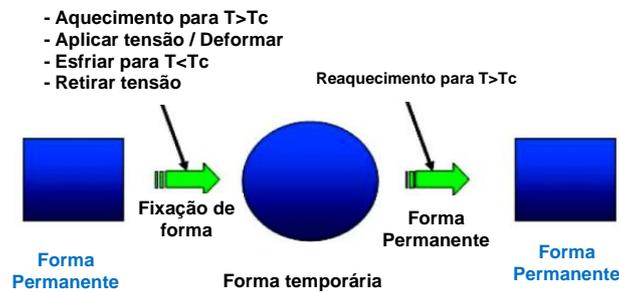
Teoricamente, o estudo desses ionômeros em solução ainda se encontra em estágios iniciais havendo uma porção de lacunas no conhecimento teórico, especialmente para solventes não ionizantes (LANTMAN; MACKNIGHT; LUNDBERG, 1989).

### 2.2.3 Aplicações dos Polímeros Ionoméricos

Além das aplicações que veremos em supercapacitores, esses materiais apresentam inúmeras outras aplicações, sendo utilizados como polímeros com memória de forma, polímeros com autorreparação (*self-healing*), e polímeros supramoleculares (polímeros que se unem temporariamente por ligações fracas, permitindo rearranjos flexíveis), por exemplo.

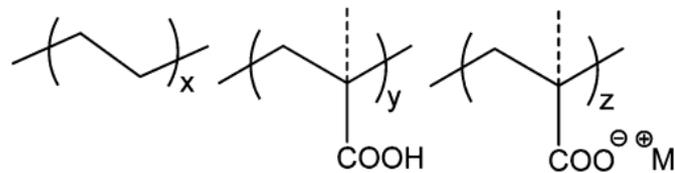
Polímeros com memória de forma são materiais inteligentes que podem se deformar temporariamente quando aquecidos e retornar à sua forma original assim que são resfriados, apresentando grande utilidade em áreas como, engenharia, medicina e eletrônica. A ativação desses materiais pode se dar tanto com as mudanças induzidas por temperatura, quanto por outros estímulos, tal como luz, pH e campo elétrico, podendo ser obtidos por meio de copolímeros em bloco que apresentem dois blocos com diferentes temperaturas de transição vítrea, ou pela introdução de grupos funcionais responsivos à temperatura na estrutura polimérica (ZHANG et al., 2014).

Figura 11: Esquema do comportamento da memória de forma térmica. A forma é aquecida acima de  $T_c$ , deformada e fixada na forma temporária pelo resfriamento da amostra deformada sob tensão abaixo de  $T_c$ . A forma temporária é estável até que a amostra seja reaquecida sem tensão acima de  $T_c$ , onde a forma da amostra reverte para a forma permanente.



Fonte: ZHANG et al. (2014)

Figura 12: Estrutura química dos ionômeros Surlyn produzidos pela DuPont, onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  denotam as frações molares de etileno, ácido metacrílico e um metacrilato de metal-íon, respectivamente. Note que  $(y + z) = (1 - x)$ . Para os produtos atualmente comerciais,  $M = \text{Li}, \text{Na}, (\text{Zn})_{1/2}$  e  $(\text{Mg})_{1/2}$ .



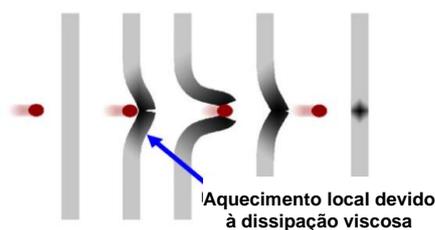
Fonte: ZHANG et al. (2014)

Entre os polímeros ionoméricos empregados nessa área, os poliuretanos iônicos se destacam. Esses materiais apresentam maior módulo, resistência mecânica e à fadiga do que os polímeros convencionais, o que se deve à interação iônica entre os grupos carboxilato que são responsáveis por promover uma rede mais coesa e resistente para o polímero. Sua confecção é feita com base na síntese de poliuretanos segmentados, nos quais um segmento rígido é introduzido constituído por um diol com diisocianato, e um segmento flexível é adicionado em seguida. Durante o processo de síntese, alguns grupos carboxilato podem ser introduzidos nesse segmento rígido, conferindo as propriedades iônicas desejadas e possibilitando a reversibilidade em suas deformações (ZHANG et al., 2014).

Sobre polímeros autorreparáveis, existem duas formas de abordar o assunto. A primeira envolve a incorporação de microcápsulas de monômero em uma matriz

polimérica, que se rompem em resposta a uma trinca e polimerizam para preencher aquela trinca. A segunda faz uso de ligações físicas não covalentes que se quebram em resposta a uma trinca, dissipando a energia e permitindo a reformação das ligações para cicatrizar o material. Os ionômeros, em decorrência de suas ligações iônicas (dipolo-dipolo ou íon-dipolo), são promissores para materiais autorreparáveis, com o PEMA sendo o principal polímero estudado em relação a esse assunto (envolvendo impacto balístico), veja na Figura 10 (ZHANG et al., 2014).

Figura 13: Esquema de impacto balístico e fratura de uma placa de polímero autocicatrizante.



Fonte: ZHANG et al. (2014)

Nessa situação, o projétil rompe a placa, deixando para trás um buraco, que se fecha em decorrência da produção de um fluxo viscoso localizado no material que se dá devido à dissipação da energia do rompimento do polímero viscoelástico.

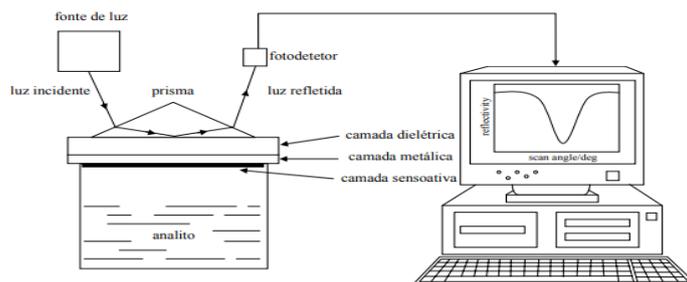
Pensando na supramolecularidade, os ionômeros são exemplos de polímeros supramoleculares, nos quais as interações iônicas (que não são específicas, podendo se formar entre diversos ânions e cátions) e outras interações físicas são responsáveis pelas propriedades exclusivas desses materiais. Os blocos de copolímeros supramoleculares são preparados usando ligações não covalentes para conectar blocos individuais, permitindo a obtenção de sistemas poliméricos nanoestruturados com comportamento de fase controlado. As interações iônicas são uma das interações supramoleculares utilizadas na síntese desses blocos de copolímeros. Essa maneira de abordar esses materiais oferece uma rota alternativa para a preparação de polímeros com propriedades semelhantes aos convencionais, junto à vantagem da reversibilidade e de controle das ligações não covalentes (ZHANG et al., 2014).

Além dessas aplicações, ionômeros também exercem uma função importante como sensores, já que apresentam propriedades elétricas, eletroquímica e óticas

interessantes, o que possibilita converter informações físicas e químicas em sinais mensuráveis, oferecendo uma solução de baixo custo para a detecção e para a quantificação de substâncias químicas e biológicas, nas mais diversas áreas. Nesses sensores, a interação do analito e a camada sensível do sensor desencadeia mudanças nas propriedades elétricas ou ópticas, que virão a ser notadas por um transdutor e serão convertidas em um sinal elétrico de saída. Assim, um ionômero ideal para ser utilizado como sensor, deve ser rápido, seletivo, sensível, estável e robusto, podendo ter sua seletividade alterada a partir da adição de dopantes apropriados em sua estrutura (MEDEIROS et al., 2012).

Exemplos são os sensores ópticos, também conhecidos como colorimétricos, no qual o material sensório será o próprio polímero conjugado ou um polímero conjugado que apresente espécies cromóforas imobilizadas. Assim, as propriedades ópticas (absorbância, refletância, índice de refração, entre outras) são medidas para a transdução do sinal. Sensores como de fibra ótica, ultravioleta-visível, infravermelho próximo, ressonância plasmônica de superfície e fluorescência são os métodos mais utilizados para analisar e medir essas alterações ópticas. Na ressonância plasmônica de superfície (SPR), por exemplo, utiliza-se o fenômeno de onda evanescente para detectar as interações entre o analito e a camada sensível. Essa técnica faz uso de uma fina camada metálica (geralmente de ouro ou prata) depositada em um substrato dielétrico. A luz que incide é direcionada para a superfície do sensor em um ângulo de ressonância e quando as moléculas do analito se ligam à camada sensível, uma mudança do índice de refração do material ocorre na interface sensor-analito. Isso resulta em uma mudança do ângulo de ressonância, que é detectada a partir da medição da intensidade de luz refletida, estando diretamente relacionada com a quantidade e a natureza do analito presente na solução (MEDEIROS et al., 2012).

Figura 14: Ilustração esquemática do princípio de funcionamento de um sensor por ressonância plasmônica de superfície (SPR).



Fonte: MEDEIROS et al. (2012)

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 TIPO DE PESQUISA

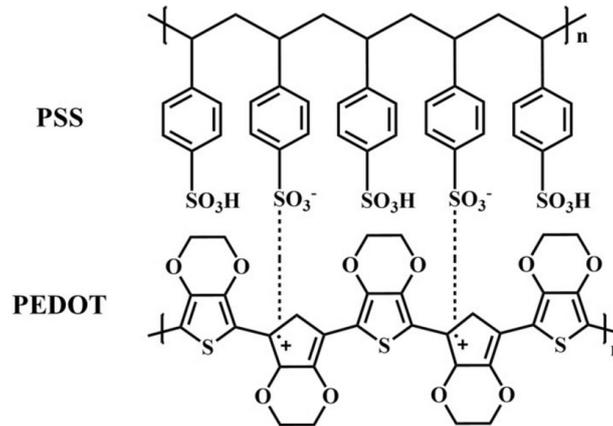
A pesquisa realizada nesse trabalho, consiste em uma revisão integrativa, ou seja, combina os resultados de diferentes tipos de pesquisa, como empírico, teórico e estudos de caso, com o objetivo de obter uma compreensão holística do tema. Esse tipo de revisão apresenta-se interessante quando é desejado reunir informações de diferentes perspectivas e abordagem sobre o tema, de maneira a promover uma visão mais completa e aprofundada do assunto em estudo.

#### 3.2 COLETA DE DADOS

Foi realizada uma busca utilizando bases de dados (com enfoque no Google Acadêmico, nos periódicos da Capes e no portal ScienceDirect, operado pela editora científica Elsevier), bibliotecas e outras fontes de maneira a obter os valores e o comportamento dos ionômeros acerca das principais propriedades que, com base nas aplicações demonstradas, mostram-se interessantes para um eletrodo de supercapacitor sendo elas, as propriedades de estabilidade e condutividade iônica, estabilidade mecânica, estabilidade térmica, perda dielétrica e características interfaciais. Além disso, como existe uma infinidade de polímeros ionoméricos, foram escolhidos principalmente o PSS e o PMAA para estudar as propriedades desses materiais, isso porque esses dois polímeros têm sido amplamente estudados para a utilização como eletrólitos em supercapacitores devido à sua alta condutividade iônica e facilidade de processamento. Além disso, ambos podem ser sintetizados e modificados de forma relativamente simples, permitindo ajustar suas propriedades e desempenho para atender os requisitos específicos de cada

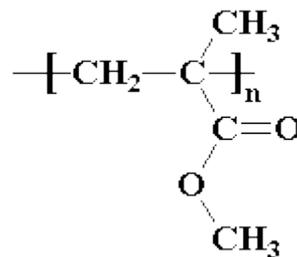
situação em que são empregados. Por fim, o PSS e o PMAA são polímeros amplamente disponíveis no mercado, o que pode vir a facilitar seu uso em pesquisas e aplicações práticas, potencializando o uso do estudo.

Figura 15: Estrutura Química do PEDOT:PSS



Fonte: WENG; ZHAO; JIANG, 2022

Figura 16: Estrutura Química do PMAA



Fonte: Poly(Methyl Methacrylate)<sup>®</sup>, [s.d.]

### 3.3 ANÁLISE DE DADOS

Após a obtenção dos dados de dos polímeros (PSS e PMAA, principalmente), foram efetuadas comparações abrangendo cada um dos tópicos de propriedades, de maneira a investigar possíveis limitações desses materiais, além de destacar os resultados mais atraentes para a aplicação desses ionômeros no papel de eletrodos de supercapacitores.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

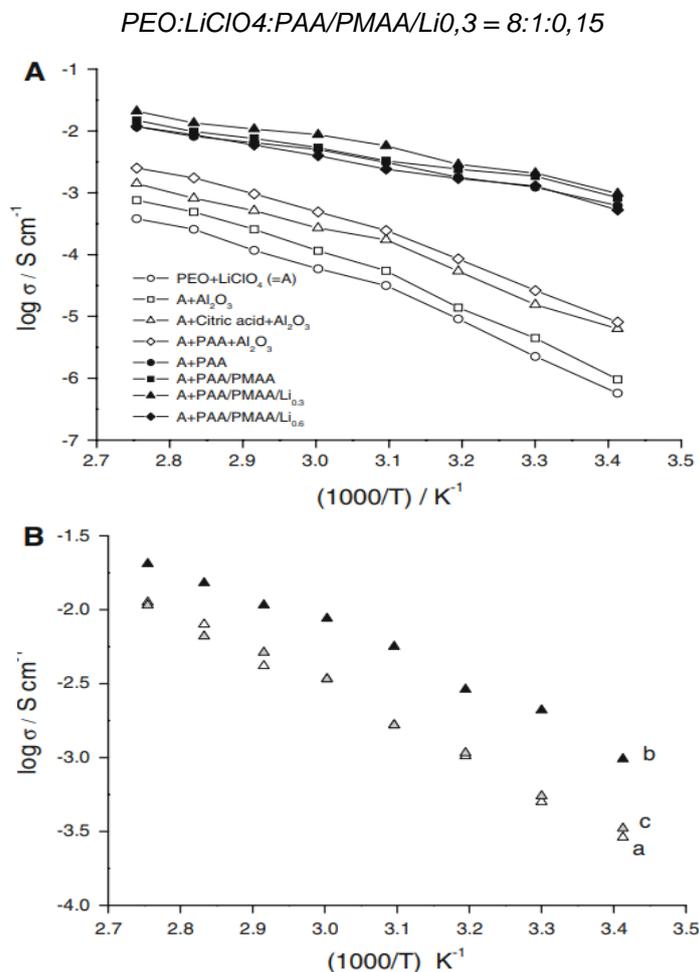
### 4.1 ANÁLISE DOS DADOS COLETADOS

#### 4.1.1 Estabilidade e Condutividade Iônica

A incorporação de íons em ionômeros confere a eles uma alta estabilidade iônica, ou seja, são capazes de manter uma carga elétrica por bons períodos, sendo assim uma propriedade importante a ser analisada em sua aplicabilidade em supercapacitores (SANG YONG AN et al., 2009).

Estudos sobre eletrólitos poliméricos sólidos baseados em PEO (polietileno-óxido) contendo aditivos como PAA e PMAA, mostraram que os grupos de ácido carboxílico desses eletrólitos apresentam a capacidade de interagir com íons de lítio (sendo mais facilmente transmitidos através desses grupos funcionais dos polímeros), responsáveis por melhorar a condutividade iônica do eletrólito, sendo bastante interessantes para a aplicação em dispositivos eletrocromáticos, baterias de íon lítio e sensores de estado sólido. Assim, foi obtido que a condutividade iônica para um filme de PEO/LiClO<sub>4</sub> foi de  $5,65 \times 10^{-7}$  S/cm, sendo que com a adição de PAA aos filmes, essa condutividade tem um aumento para  $7,96 \times 10^{-6}$  S/cm, isso a uma temperatura de 20°C. Em temperaturas acima dos 30°C, essa diferença de condutividade tende a aumentar ainda mais, sendo que aos 90°C, as condutividades dos eletrólitos compostos por PAA e PMAA, chegaram em números de até  $9,87 \times 10^{-4}$  S/cm. Essa grande melhoria se deve também ao aumento de número de poros e à redução da cristalinidade, o que gera um aumento da região amorfa do material, sendo que o melhor resultado foi obtido para a razão de PEO:LiClO<sub>4</sub>:PAA/PMAA/Li<sub>0,3</sub> = 8:1:0,1 (SANG YONG AN et al., 2009). Veja nos gráficos a seguir:

Gráfico 5: A-) Condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos, PEO/LiClO<sub>4</sub> (na proporção molar de 8:1), com diferentes composições contendo o aditivos, ácido cítrico, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PAA e PMAA, na temperatura variam de 20 a 90 C. B-) Dependência da temperatura do iônico condutividade para o eletrólito polimérico composto de PEO:LiClO<sub>4</sub> e PEO:LiClO<sub>4</sub>:PAA/PMAA/Li<sub>0,3</sub>, onde as composições são a) PEO:LiClO<sub>4</sub>:PAA/PMAA/Li<sub>0,3</sub> = 8:1:0,05, b) PEO:LiClO<sub>4</sub>:PAA/PMAA/Li<sub>0,3</sub> = 8:1:0,1, c) PEO:LiClO<sub>4</sub>:PAA/PMAA/Li<sub>0,3</sub> = 8:1:0,15

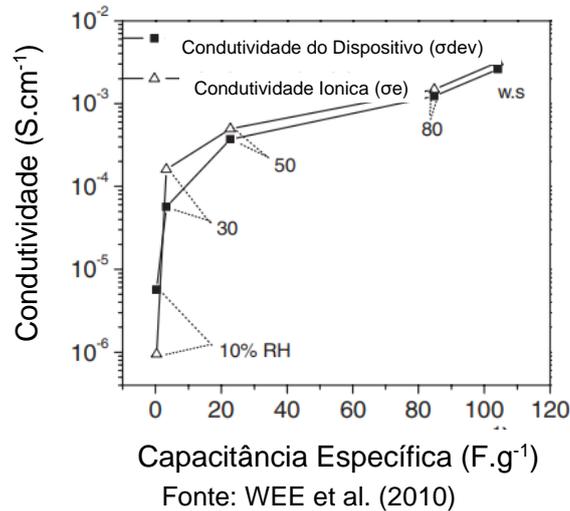


Fonte: SANG YONG AN et al. (2009)

Outro polímero bastante empregado em supercapacitores é o PSS (polisulfonato de estireno), que apresenta uma alta estabilidade química e térmica e uma boa condutividade iônica. O efeito da condutividade em filmes de PSS:H é estudado em diferentes níveis de umidade relativa, tendo sua condutividade iônica aprimorada de acordo com o aumento desses níveis, atingindo um máximo de 80% de UR. Em níveis menores (cerca de 10% de UR), os valores de condutividade iônica do dispositivo e do filme de PSS:H começam com valores baixos de 0,9 e 5,6 x 10<sup>-6</sup> S/cm, já quando a umidade aumenta além de 50% os valores crescem bastante, atingindo valores máximos de 1,2 e 1,5 x 10<sup>-3</sup> S/cm. Veja no próximo gráfico, como tanto a capacitância quanto a condutividade iônica crescem com o

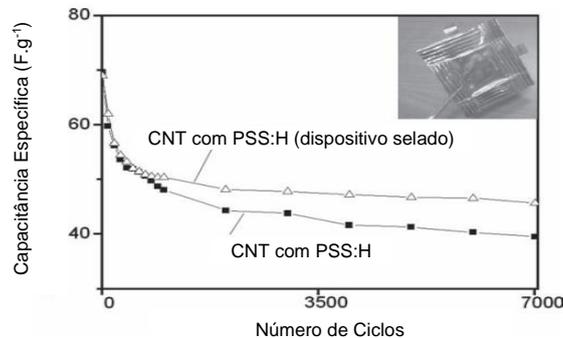
aumento da umidade (WEE et al., 2010).

Gráfico 6: Condutividade iônica ( $\sigma_e$ , símbolos abertos) e condutividade do dispositivo ( $\sigma_{dev}$ , sólido símbolos) de SCs com um filme PSS:H em vários níveis de UR e um PSS:H água solução plotada versus a capacitância específica.



Para avaliar a estabilidade cíclica dos dispositivos confeccionados com PSS:H foi conduzido com 7000 ciclos com uma densidade de corrente de 0,9 A/g, em um ambiente com uma faixa de umidade variável entre 70 à 80%, experimento que mostrou uma diminuição rápida da capacitância específica em relação ao número de ciclos, o que é atribuído a reações quase reversíveis iniciadas por grupos ácido carboxílico funcionalizados na superfície, degradando em 43% após os 7000 ciclos. Para melhorar esse desempenho cíclico é feita a laminação do dispositivo com uma folha de alumínio, de maneira a evitar a perda de água do polímero, assim a degradação é reduzida para 33% (WEE et al., 2010).

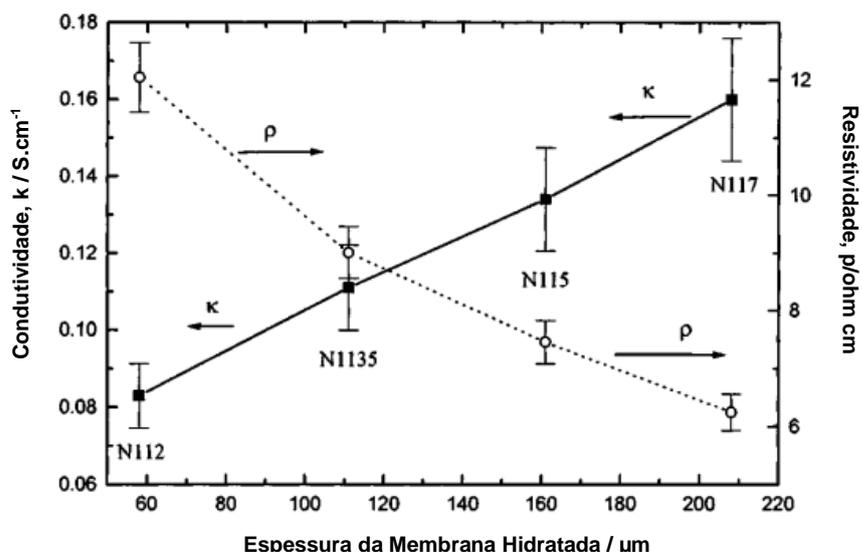
Gráfico 7: Estabilidade do ciclo de SCs, com eletrodos CNT e PSS:H como o eletrólito, com e sem vedação usando uma carga-descarga constante densidade de corrente de  $0,9 \text{ A.g}^{-1}$  em ambiente com uma estimativa faixa de umidade de 70–80% UR. A inserção mostra o dispositivo que é laminado com folha de alumínio revestida com polímero



Fonte: WEE et al. (2010)

O polímero persulfônico Nafion também se destaca bastante em decorrência de sua boa condutividade iônica e excelentes propriedades químicas. No estudo levado em consideração foram observadas variações na resistência da área da membrana que havia sido previamente hidratada, demonstrando um aumento não linear o que não segue as expectativas de um condutor ôhmico, isso porque em condutores ôhmicos típicos a resistência diminui linearmente à medida que a seção transversal aumenta (SLADE et al., 2002). Veja no Gráfico 8:

Gráfico 8: A variação na condutividade e resistividade das membranas da série Nafion 1100 EW com a espessura hidratada da membrana em 1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ .



Fonte: SLADE et al. (2002)

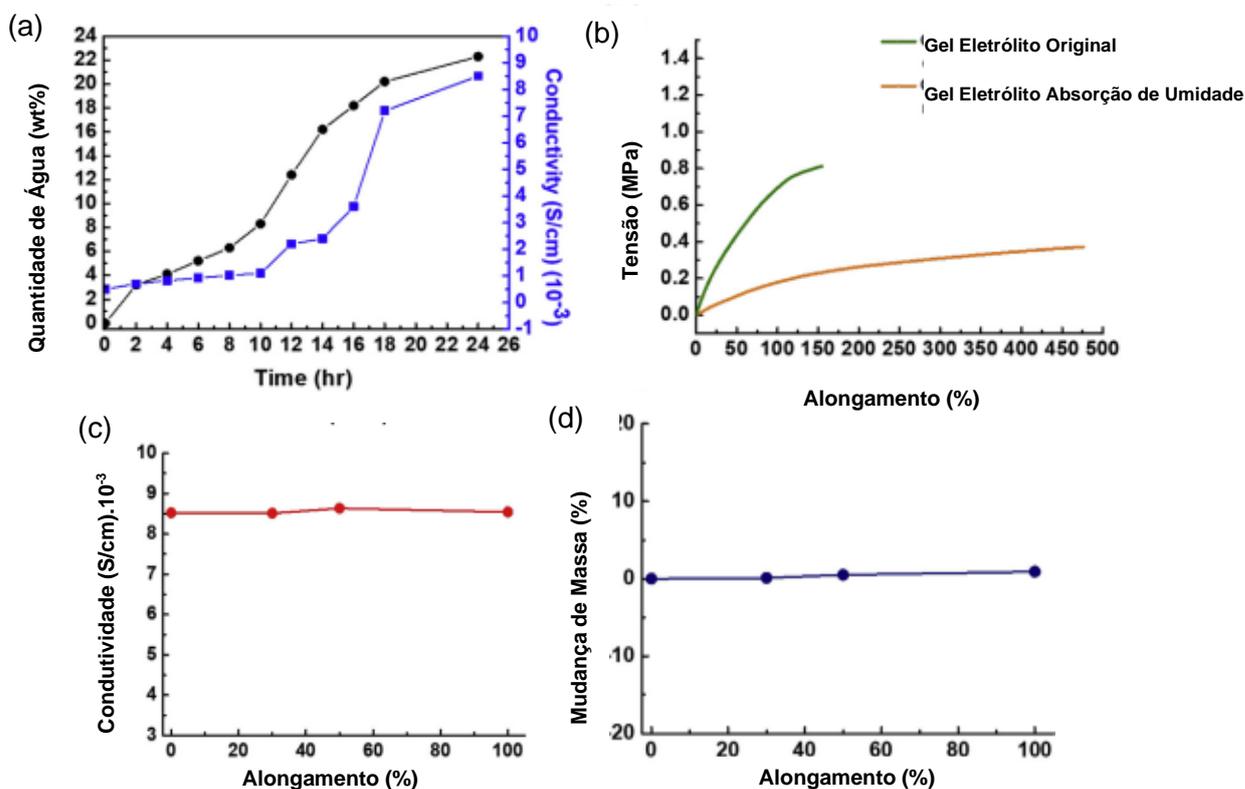
Como é possível observar, a condutividade do polímero vai de  $0,08 \text{ S.cm}^{-1}$  para  $0,016 \text{ S.cm}^{-1}$ , mostrando a importância da presença de água para o aumento das propriedades elétricas da membrana polimérica.

#### **4.1.2 Estabilidade Mecânica**

Os ionômeros apresentam propriedades mecânicas adequadas, como alta resistência e flexibilidade, que se mostram interessantes para a fabricação de supercapacitores, permitindo a eles suportar condições de uso adversas e não sofrer deformações significativas com isso.

Estudos executados com o hidrogel PVA/PMAA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, mostraram que a quantidade de umidade absorvida por esse material no prazo de 24h se estabiliza em 22%, o que pode ser atribuído às cadeias poliméricas hidrolíticas e às fortes ligações de hidrogênio formadas em PVA/PMAA e a água. Com essa porcentagem de umidade, foi observada uma redução do módulo de Young do material de 1,05 para 0,21 MPa, além do aumento da taxa de alongação do material de 150% para 475%. Durante o estiramento do material, foi comprovado que não existe alteração significativa, o que comprova que não há perda de água durante o processo e confirma ainda mais a segurança de utilização desse material como um supercapacitor. Assim, a presença de água na estrutura do CPH é importante para manter a flexibilidade do material permitindo que suporte maiores deformações, atuar como um solvente para os íons (crucial para a condutividade iônica, responsável por armazenar e liberar a energia elétrica dos capacitores), facilitar as reações redox envolvidas na carga e descarga do capacitor e por fim, fornecer maior capacidade de alongamento ao material (SHIH et al., 2019).

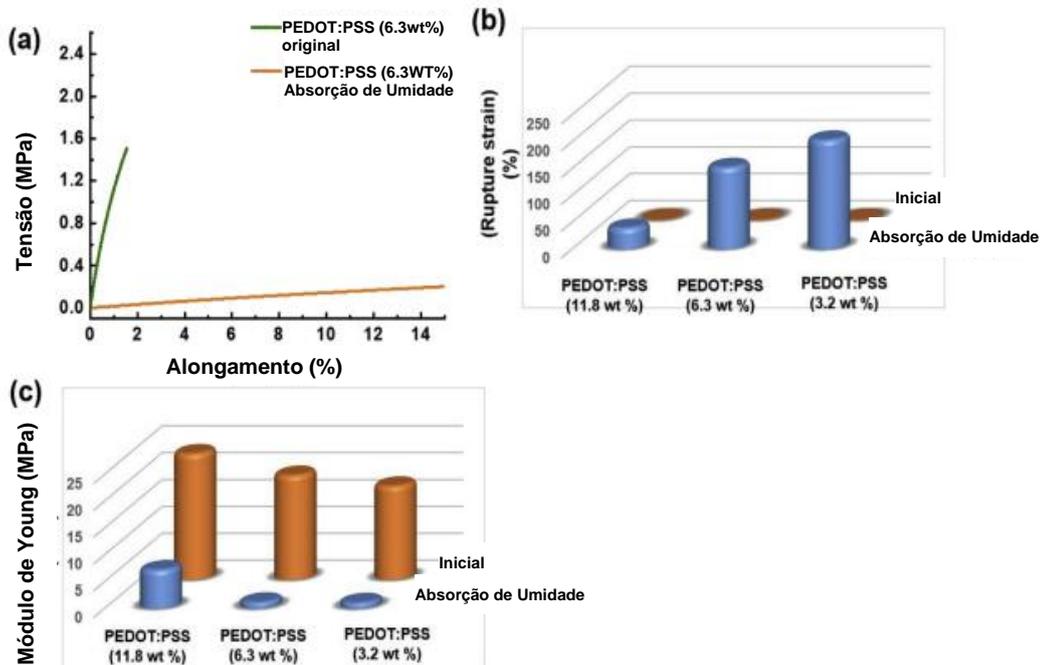
Gráfico 9: (a) Curva de absorção de umidade e variação de condutividade do hidrogel PVA/PMAA/H3PO4 ao longo do tempo a 25 °C, 60% de umidade relativa. (b) Curva de tensão-deformação do hidrogel PVA/PMAA/H3PO4 antes e após a absorção de água. (c) Condutividade iônica do hidrogel PVA/PMAA/H3PO4 sob diferentes deformações em temperatura ambiente. (d) Variação de massa do hidrogel PVA/PMAA/H3PO4 sob diferentes deformações em temperatura ambiente.



Fonte: SHIH et al. (2019)

Estudos com hidrogéis condutores, com diferentes composições de PEDOT:PSS mostraram diferenças de propriedades de acordo com diferentes composições e com as diferenças de umidade nesses materiais. Os hidrogéis antes do umedecimento eram frágeis, rígidos e não elásticos em cada composição, como observa-se no gráfico abaixo. Sua taxa de alongamento girava em torno de 3 a 5% e seu módulo de Young variava entre 20 e 25Mpa, enquanto após a absorção de água seu alongamento atingiu níveis de até 250% com a porcentagem de PSS de 3,2%. (SHIH et al., 2019).

Gráfico 10: (a) Curva de estresse-deformação de um hidrogel CPHs (PEDOT: PSS 6,3% em peso) (PPH6) antes e após a absorção de água. (b) Comparação da deformação de ruptura para os hidrogéis de PEDOT: PSS com diferentes composições e os efeitos da absorção de água. (c) Comparação do módulo de Young para os hidrogéis de PEDOT: PSS com diferentes composições e os efeitos da absorção de água.



Fonte: SHIH et al. (2019)

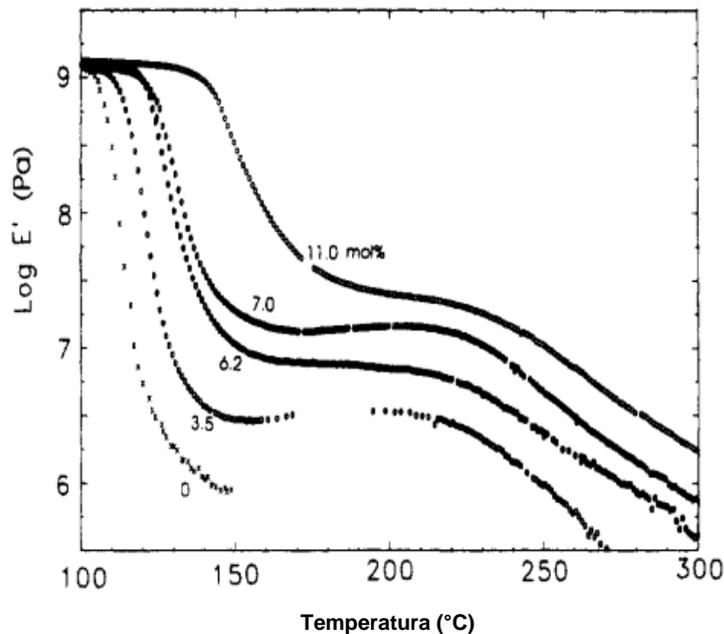
#### 4.1.3 Estabilidade Térmica

Os ionômeros são materiais detentores de uma boa estabilidade térmica, resistindo a altas temperaturas sem sofrer uma degradação significativa, sendo interessante para garantir a vida útil do capacitor em situações de operação bastante exigentes.

Em estudos acerca dos efeitos da temperatura sobre a estabilidade do ionômero de poliestireno sulfonado (com 6,2% em mols de grupos iônicos) e os eventos de saltos iônicos em sua estrutura, foram observados picos de transição vítrea em altas temperaturas (indicando a presença de uma fase de aglomerados). Curvas do módulo de armazenamento dinâmico ( $E'$ ) em função da temperatura (com o teor de grupos iônicos destacado em cada curva) apresentam um patamar elástico estendido, cujo acredita-se ser formado em decorrência de saltos iônicos que acabam por reduzir a densidade de ligações cruzadas do material, resultando em uma diminuição detectável do módulo de armazenamento dinâmico. Logo o aumento desse teor de íons também é responsável pelo aumento da quantidade de

ligações cruzadas e do módulo, resultando também em um aumento da temperatura de transição vítrea e na diminuição do patamar elástico (HIRD; EISENBERG, 1992). Veja no Gráfico 11:

Gráfico 11: Curvas do módulo de armazenamento dinâmico ( $E'$ ) em função da temperatura, medidas a 1 Hz para ionômeros de (PSS-Na) com diferentes teores de íons. O teor molar de íons é indicado para cada curva.

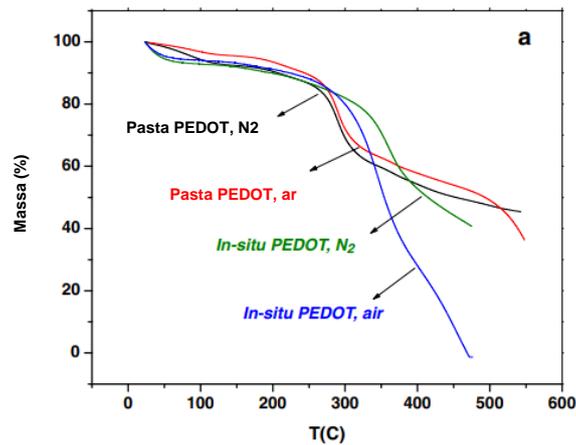


HIRD; EISENBERG, (1992)

Em relação à degradação térmica do PEDOT:PSS, experimentos de TGA mostram que o PEDOT produzido por suspensão se decompõe em temperaturas maiores (especialmente na presença de oxigênio) enquanto o PEDOT in-situ é mais estável em nitrogênio. A estabilidade maior do filme gerado por suspensão se deve principalmente à sua estrutura molecular e à presença de um núcleo condutor de PEDOT rodeado por uma casca isolante de PSS, fazendo com que ele tenha menos oportunidade de entrar em contato com o oxigênio (JIN; CHEN; LESSNER, 2013).

Veja a seguir o Gráfico 12 gerado pelo TGA e a taxa de perda de massa de cada uma das amostras:

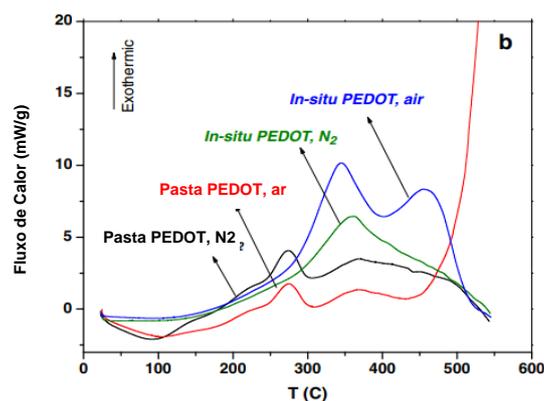
Gráfico 12: Curvas TGA de in-situ e pasta PEDOT sob fluxo de ar e gás nitrogênio.



Fonte: JIN; CHEN; LESSNER (2013)

Observando o gráfico acima, é possível reparar que a perda de massa significativa aconteceu na região entre 280 e 400°C, sendo que próximo aos 290°C ocorre a decomposição do componente de PSS, o que acelera o processo de degradação. O pico de fluxo de calor da decomposição do PSS pode ser visto na curva de DSC, além dos picos à 350°C que se dão em decorrência da quebra das ligações carbono-carbono e o acima de 450°C que pode implicar na reação de oxidação das moléculas de PEDOT expostas após a camada de PSS desaparecer (JIN; CHEN; LESSNER, 2013). Veja o Gráfico 13:

Gráfico 13: Curvas DSC de in-situ e pasta PEDOT sob fluxo de ar e gás nitrogênio.

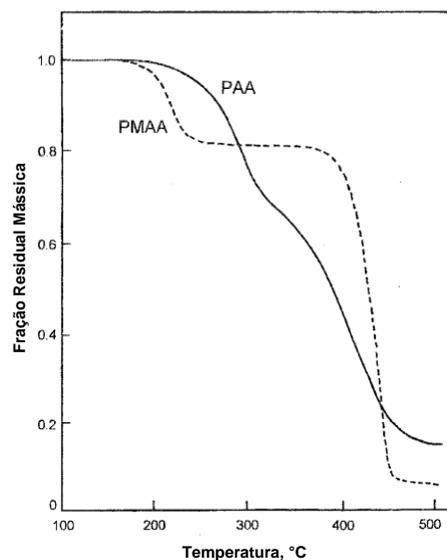


Fonte: JIN; CHEN; LESSNER (2013)

Em relação ao PMAA e ao PAA, analisando o TGA de ambos com o aquecimento programado a 10K/min, ambos passam inicialmente por uma desidratação, iniciando em cerca de 150°C em uma reação de ciclização

intramolecular envolvendo carboxilas vizinhas pendentes. Em relação ao PAA, a descarboxilação do anidrido se torna significativa a partir de 250°C e ocorre uma fragmentação da cadeia a partir de 300°C, enquanto para o PMAA, após a desidratação, as cadeias modificadas permanecem estáveis sob aquecimento programado acima de 360°C (MCNEILL; ALSTON, 1998). Veja a seguir o gráfico obtido no TGA:

Gráfico 14: Comportamento de TG para o ácido poliacrílico e o ácido polimetacrílico (108°C/min, nitrogênio dinâmico)



Fonte: MCNEILL; ALSTON (1998)

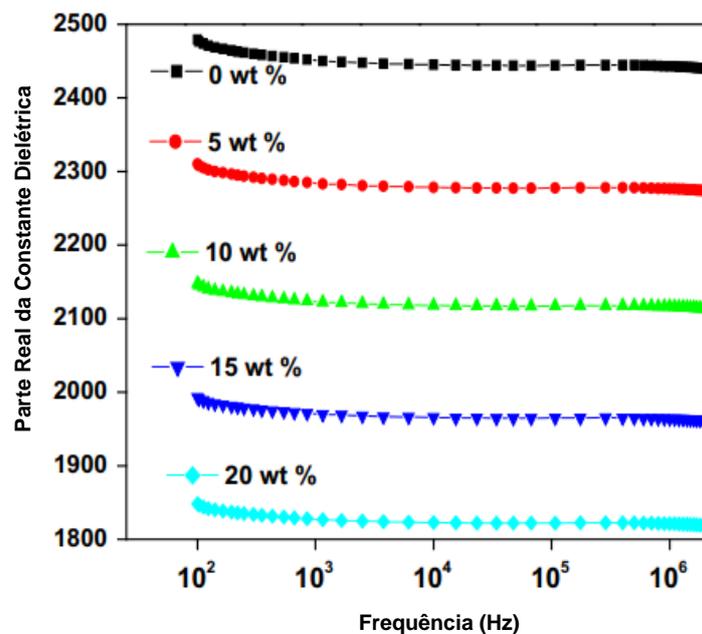
#### 4.1.4 Perda Dielétrica

Ionômeros são caracterizados por apresentarem uma baixa perda dielétrica, ou seja, apresentam uma capacidade de armazenamento de carga eficiente e dissipam pouca energia na forma de calor, resultando em uma conseqüente maior eficiência do capacitor.

Estudos acerca da perda dielétrica do PEDOT:PSS foram feitos para diversos filmes de nanocompositos desse material, dopados com DMSO (aditivo responsável por melhorar as propriedades elétricas do polímero, reduzindo interações Coloumbianas entre as cargas positivas do PEDOT e as negativas do PSS). Os resultados obtidos mostraram que o PEDOT:PSS puro apresentou uma constante dielétrica mais alta em comparação com os compósitos dopados com DMSO em diferentes concentrações, com o compósito com cerca de 20% de peso do aditivo apresentando o menor valor comparado aos demais. Por fim, a perda de tangente

dielétrica diminui gradualmente com a frequência para todos os compósitos, o que indica a ausência de relaxações dipolares (associadas à capacidade das cargas elétricas de se realinharem em resposta a um campo elétrico alternado). Os resultados do experimento são mostrados no Gráfico 15 (PASHA et al., 2016).

Gráfico 15: Variação da constante dielétrica real com a frequência do PEDOT-PSS

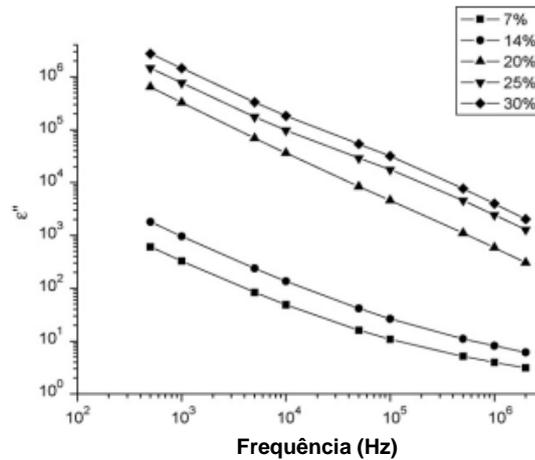


Fonte: PASHA et al., 2016

A constante dielétrica em si, não caracteriza uma medida de qualidade de um material, o que determina isso é a perda dielétrica, que como é possível reparar é muito pequena.

Tal como observado no PSS, a constante dielétrica no compósito PAA diminui à medida que a frequência aumenta, indicando uma perda dielétrica no material. A perda dielétrica mostrada na análise tende a aumentar quanto maior a concentração de PANI (polianilina), veja a seguir (HO et al., 2008):

Gráfico 16: Dependência das perdas dielétricas dos compósitos de PANI-DBSA/PAA em relação ao teor de PANI e à frequência AC

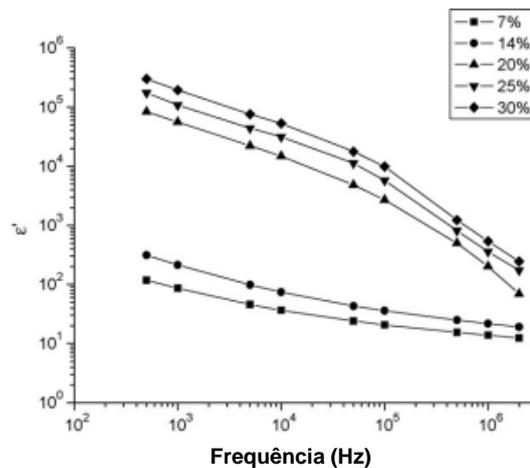


Fonte: HO et al., 2008

A presença de picos máximos na perda dielétrica em determinadas frequências indica a ocorrência de processos de relaxação dipolar, nos quais as cargas elétricas presentes no material sofrem movimentos oscilatórios, sendo que esses movimentos dipolares estão relacionados com a polarização interfacial do material compósito. Além disso, o aumento da condutividade em corrente contínua (resultado da maior relaxação de dipolar em compósitos com maior teor de PANI, leva a um aumento na constante dielétrica do ionômero (HO et al., 2008). Tal como mostra a equação (1).

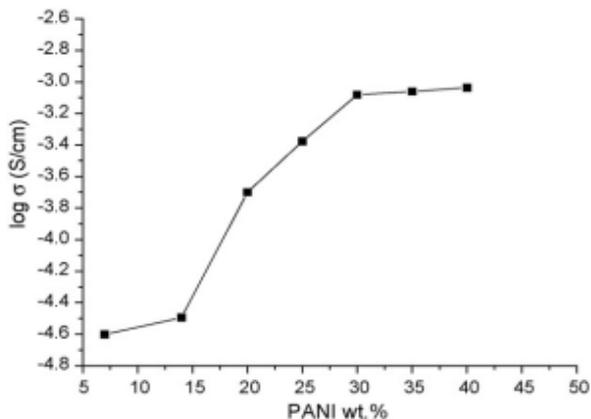
$$\sigma = \epsilon_0 \cdot \omega \epsilon'' \quad (1)$$

Gráfico 17: Dependência das constantes dielétricas dos compósitos de PANI-DBSA/PAA em relação ao teor de PANI e à frequência de corrente alternada.



Fonte: HO et al., 2008

Gráfico 18: Dependência das condutividades dos compósitos de PANI-DBSA/PAA em relação ao teor de PANI.

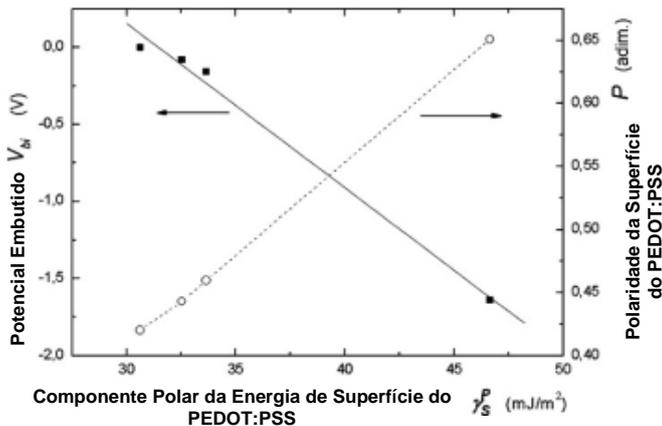


Fonte: HO et al., 2008

#### 4.1.5 Interface

A interface entre PEDOT:PSS e materiais metálicos é influenciada por diferentes mecanismos energéticos. A redução da barreira de potencial na junção PEDOT:PSS/metálico é atribuída principalmente em decorrência do aprisionamento do nível de Fermi, o que ocorre a partir da redistribuição de carga da interface. A energia de superfície do ionômero é composta por componentes polar e disperso, desempenhando um papel importante na redução da barreira de potencial na interface, já que a interação dos dipolos permanentes entre o PEDOT:PSS e o metal, contribui para essa redução (PETROSINO; RUBINO, 2012).

Gráfico 19: Potencial interno e polaridade vs. o componente polar da energia de superfície PEDOT:PSS. Uma tendência linear é encontrada.



Fonte: PETROSINO; RUBINO (2012)

O Gráfico 19 mostra a relação entre o potencial embutido e o componente polar da energia de superfície do PEDOT:PSS. A análise da relação (diferença de potencial elétrico formada entre o ionômero e outros metais) permite avaliar a alteração do potencial com base nas características de superfície, afetando a interferência de cargas na interface. Além disso, esse gráfico também mostra a forma que a polaridade da superfície do PEDOT:PSS varia em relação ao componente polar da energia de superfície e essa análise permite entender a forma com que a polaridade da superfície do ionômero afeta a interação com outros materiais na interface, tal como eletrólitos em um supercapacitor (PETROSINO; RUBINO, 2012). Na Tabela 1 são mostrados os resultados de ensaios efetuados com diversas composições de PSS no PEDOT:

*Tabela 1: Parâmetros dos dispositivos. As funções de trabalho foram estimadas por Koch*

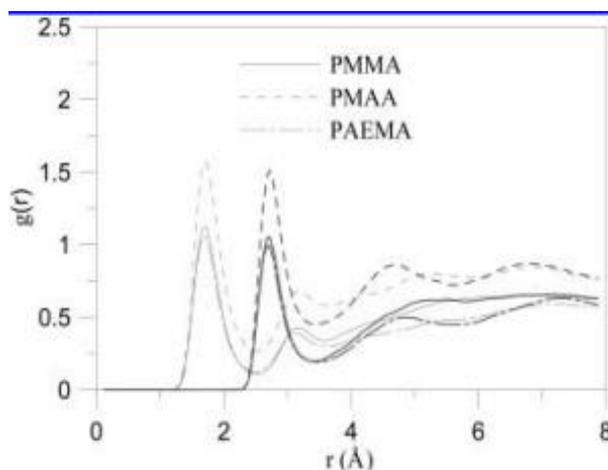
| Dispositivo | Razão de PEDOT:PSS | Função de Trabalho ( $\phi$ ) [eV] | Densidade Média de Carga (N)[cm <sup>-3</sup> ] | Voltagem Embutida [V] | Energia Superficial Total [mJ/m <sup>2</sup> ] | Energia de Superfície Polar [mJ/m <sup>2</sup> ] | Polaridade [Adim.] |
|-------------|--------------------|------------------------------------|---|-----------------------|--|--|--------------------|
| a           | 1:20               | 5.15                               | $7.1 \times 10^{17}$                            | 0.08                  | 73.43  | 32.53  | 0.44               |
| b           | 1:6                | 4.85                               | $1.5 \times 10^{18}$                            | 0.00                  | 72.88  | 30.62  | 0.42               |
| c           | 1:20               | 5.15                               | $3.2 \times 10^{17}$                            | 0.16                  | 73.18  | 33.65  | 0.46               |
| d           | 1:2.5              | 4.75                               | $2.0 \times 10^{17}$                            | 1.65                  | 71.65  | 46.64  | 0.65               |

Fonte: PETROSINO; RUBINO (2012)

Assim, é possível observar que quanto maior a quantidade de PSS, maior a polaridade do ionômero, menor a barreira de potencial e consequentemente, maior a energia de injeção ou extração na superfície do material.

Em relação ao PMAA, por sua vez, foi revelado que sua superfície apresenta uma alta afinidade com a água, demonstrando uma propriedade hidrofílica significativa, o que foi observado através dos perfis de densidade local, nos quais a presença de moléculas de água penetrando profundamente na região volumétrica no substrato de PMAA foi encontrada. Além disso, análises de ligações de hidrogênio mostraram um maior número de ligações entre a água e a superfície de PMAA em comparação com o PMMA e o PAEMA, o que indicam a presença de interações fortes e uma maior afinidade entre a superfície do ionômero e a água (LEE; CHANG; JU, 2010).

Gráfico 20: Função de distribuição radial entre o oxigênio carboxila-água. As linhas cinzas indicam o par oxigênio carboxila-oxigênio água, e as linhas pretas são para o par oxigênio carboxila-hidrogênio água.



Fonte: LEE; CHANG; JU (2010)

#### 4.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

No que se delimita à condutividade iônica, foram apresentadas as condutividades iônicas medidas dos eletrólitos poliméricos, PEO/LiClO<sub>4</sub>, com diferentes composições contendo os aditivos citrato de ácido, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PAA e PMAA, na faixa de temperatura de 20 a 90 °C. O filme puro de PEO/LiClO<sub>4</sub> apresentou uma condutividade iônica de 5,65 x 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Com a adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao filme polimérico ocorreu um leve aumento na condutividade iônica, para 9,42 x 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Com a adição de ácido cítrico ao PEO, a condutividade iônica foi um pouco maior, atingindo 6,24 x 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup>, enquanto a adição de PAA resultou em uma condutividade de 7,96 x 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup>. É possível observar que as condutividades iônicas dos filmes de PEO:LiClO<sub>4</sub> com aditivos isolados foram semelhantes entre si a 20 °C, porém, acima de 30 °C, a condutividade iônica do filme com PAA foi maior do que a do filme dopado apenas com ácido cítrico. Já para os eletrólitos compostos de PEO:LiClO<sub>4</sub>:PAA/PMAA, PEO:LiClO<sub>4</sub>:PAA/PMAA/Li<sub>0.3</sub> e PEO:LiClO<sub>4</sub>:PAA/PMAA/Li<sub>0.6</sub>, as condutividades iônicas aumentaram significativamente para 8,24, 9,87 e 5,28 x 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>, respectivamente (SANG YONG AN et al., 2009).

Esses resultados indicam que a condutividade iônica foi aprimorada pela variação dos componentes dos aditivos, seguindo a ordem: PAA \ PAA/PMAA \ PAA/PMAA/Li<sub>0.3</sub>\PAA/PMAA/Li<sub>0.6</sub>. O aumento da condutividade iônica está relacionado à diminuição da cristalinidade por meio do aumento da região amorfa e

do aumento do número de poros com a adição dos aditivos, o que facilita o movimento dos íons de Li no filme, resultando em maior condutividade iônica. Além disso, é possível observar a variação da condutividade iônica em função do inverso da temperatura para diferentes razões molares de PEO:LiClO<sub>4</sub>:PAA/PMAA/Li<sub>0.3</sub>, sendo observado que a condutividade iônica apresenta um comportamento de Arrhenius em toda a faixa de temperatura (20-90 °C). Essa tendência sugere que o transporte de carga é independente do movimento segmentar dos eletrólitos poliméricos sólidos compostos por PEO/PAA/PMAA. A melhor condutividade iônica foi obtida para a razão PEO:LiClO<sub>4</sub>:PAA/PMAA/Li<sub>0.3</sub> = 8:1:0.1 (SANG YONG AN et al., 2009).

A inclusão de aditivos como PAA e PMAA nos eletrólitos poliméricos também resultou em um aumento na condutividade iônica. Notou-se que a condutividade iônica aumentou à medida que a relação de PEO:LiClO<sub>4</sub>:PAA/PMAA/Li<sub>0.3</sub> aumentou, sugerindo que a adição de aditivos levou a uma diminuição da cristalinidade e ao aumento do número de poros, o que facilitou o movimento dos íons Li no filme, contribuindo para o aumento da condutividade iônica (SANG YONG AN et al., 2009).

Em relação ao PSS:H, o estudo revela, tal como o PMAA, uma relação significativa entre a condutividade iônica e o teor de umidade, de forma que à medida que o nível de umidade aumentou acima dos 50% a condutividade iônica do filme de PSS:H apresenta um crescimento acentuado atingindo valores máximos de 1,2 e 1,5 x 10<sup>-3</sup> S.cm<sup>-1</sup> para o dispositivo e filme de PSS:H respectivamente. Essa correlação foi confirmada pela observação do aumento proporcional da capacitância específica dos dispositivos à medida que o nível de umidade aumentava. No entanto, embora a umidade tenha beneficiado o desempenho dos supercapacitores, o estudo também revelou que existem desafios relacionados à estabilidade cíclica dos dispositivos. A degradação específica após 7000 ciclos de carga e descarga foi atribuída a reações quase reversíveis iniciadas por grupos ácido carboxílico funcionalizados na superfície do eletrodo, o que vem a gerar perda de água, por isso, a laminação com folha de alumínio mostrou-se uma abordagem eficaz para minimizar os impactos (WEE et al., 2010).

O Nafion, como observado nos resultados, segue o mesmo caminho, apresentando uma maior condutividade iônica quanto maior a espessura de sua membrana, já que apresenta também uma maior quantidade de água

(contradizendo um desempenho tradicional ôhmico). Isso acontece porque os grupos sulfônicos do Nafion têm carga negativa e atraem cátions H<sup>+</sup>, que são os principais transportadores de carga em aplicações envolvendo o Nafion. A água ajuda a solvatar esses íons e a facilitar sua movimentação através do material, contribuindo para o aumento da condutividade (SLADE et al., 2002).

Mecanicamente, os resultados demonstram uma relação significativa entre o teor de água e o comportamento mecânico do hidrogel PVA/PMAA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Foi observado que o aumento do teor de água levou a uma redução do módulo de Young do hidrogel, indo de 1,05MPa para 0,21MPa, e uma maior taxa de alongamento indo de 150% para 475%, evidenciando a influência da umidade na flexibilidade e na elasticidade do material, uma vez que as moléculas de água atuam como plastificantes da cadeia polimérica, promovendo a capacidade de deformação do hidrogel. Além disso, é possível observar que a condutividade também é afetada de acordo com o teor de água, aumentando de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  para  $8,5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à medida que o teor de água aumentou de seco para 22,3% em peso, isso porque a água é responsável por promover a migração de íons, aumentando a condução iônica. Esse hidrogel, mesmo sob tensões de até 100% apresentou condutividade relativamente constante, em torno de  $8,2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , sem vazamento de água conforme o estiramento, mostrando uma ótima estabilidade e segurança para aplicações em situações nas quais passe por grande deformação (SHIH et al., 2019).

A composição específica de PEDOT:PSS tem um papel significativo na determinação das propriedades mecânicas de hidrogéis CPHs. O estudo analisou diferentes CPHs com diferentes proporções de PEDOT:PSS e antes da absorção de água, esses materiais mostravam-se rígidos e quebradiços, com uma taxa de alongação máxima de 3 a 5% e um módulo de Young na faixa de 20 a 25MPa. Porém, após 24 horas, os CPHs passaram a apresentar características mecânicas mais favoráveis, com o material se tornando macio e flexível, permitindo a obtenção de uma taxa de alongamento superior a 150% e até mesmo 250% para os CPHs com peso de PEDOT:PSS de 3,2wt%. A flexibilidade e a resistência mecânica dos CPHs foram diretamente relacionadas à composição de PEDOT:PSS no hidrogel, com o módulo de Young aumentando de 1,2MPa para 7,2 MPa, enquanto a taxa de ruptura tendeu a diminuir com o aumento do peso de PEDOT:PSS (SHIH et al., 2019).

Essas propriedades mecânicas também são alteradas com o gradativo aumento de temperatura já que os resultados indicam que o aumento do teor de grupos iônicos no PSS-Na influencia diretamente a quantidade e a estabilidade das ligações cruzadas formadas pela presença dos grupos iônicos no material, alterando a transição vítrea do material e o comportamento do módulo de armazenamento dinâmico. Verifica-se no Gráfico 11 a presença de um patamar elástico que é comum em ionômeros de PSS-Na com teor de ligações cruzadas acima de 3,5%, sendo que elas permanecem estáveis em uma faixa específica de temperatura (sem migração significativa de pares de íons entre multipletes), elevando a temperatura de transição vítrea e iniciando seu patamar elástico em uma temperatura maior (HIRD; EISENBERG, 1992).

Analisando a degradação térmica desses materiais, foi possível definir que os filmes de PEDOT produzidos em suspensão apresentam uma maior estabilidade térmica (principalmente em ambientes contendo oxigênio, quando comparado aos filmes in-situ), o que pode ser atribuído à sua estrutura molecular e à proteção promovida ao núcleo de PEDOT pela camada de PSS. O PMAA por sua vez, apresentou uma maior estabilidade térmica do que o PEDOT:PSS em todas as condições. Após a desidratação, o PMAA permaneceu estável até temperaturas acima de 360°C em atmosfera de nitrogênio, tornando-o uma aplicação mais viável para ambientes de altas temperaturas. O PAA por sua vez apresentou um aquecimento térmico diferente dos demais polímeros, passando por desidratação por volta dos 150°C (através de uma reação de ciclização intramolecular envolvendo grupos carboxilas vizinhos), com a descaboxilação do anidrido sendo significativa acima dos 250°C, seguida de uma fragmentação considerável da cadeia modificada a partir dos 300°C em atmosfera de nitrogênio (MCNEILL; ALSTON, 1998) (JIN; CHEN; LESSNER, 2013).

Em relação às propriedades dielétricas, analisando tanto o PAA, quanto o PEDOT:PSS puro e os dopados com DMSO, é possível observar que todos apresentam uma redução da constante dielétrica conforme há um aumento da frequência AC, o que é atribuído aos efeitos de polarização interfacial e do eletrodo presentes nas fronteiras dos grãos do material (processos de relaxação dielétrica). No caso do PAA, é possível observar que a adição do PANI resulta em um aumento considerável na constante dielétrica do compósito, com um acréscimo de aproximadamente 3 ordens de magnitude quando o teor de PANI é aumentado de

14 para 20%, sugerindo que o PAA-dopado apresenta uma maior capacidade de armazenar carga elétrica em relação ao puro. O compósito contendo 30% de PANI apresentou valores extraordinários de constante dielétrica, atingindo cerca de  $2 \times 10^5$ , sendo considerado um dos maiores valores já relatados para um compósito polimérico, superando até mesmo a maioria dos dielétricos cerâmicos (PASHA et al., 2016) (HO et al., 2008).

Em relação ao PEDOT:PSS os resultados foram diferentes, já que os dados obtidos indicam que o valor da constante dielétrica diminui à medida que a concentração de DMSO aumenta nas amostras, reduzindo sua capacidade de armazenar carga elétrica e tornando-o menos dielétrico. Isso acontece porque o DMSO atua como uma ligação entre as fases condutora (PEDOT) e neutra (PSS), reduzindo a segregação de fases, tornando-as mais interconectadas e aumentando a transferência de carga entre os sítios favoráveis. Logo, essa alta condutividade é refletida em uma queda na constante dielétrica do material, a partir do momento em que ambas são inversamente proporcionais uma à outra (PASHA et al., 2016) (HO et al., 2008).

Em relação à interface, ao comparar o PSS com o PMAA, o PSS em decorrência de sua alta carga negativa, terá uma forte interação com íons positivos e água, enquanto o PMAA terá interações mais focadas em ligações de hidrogênio com a água, proporcionando uma maior probabilidade de formação de ligações de hidrogênio na interface, logo o PSS devido à sua carga iônica é mais propenso para interações iônicas e cátions em solução e o PMAA com sua natureza mais hidrofílica e polar, é mais propenso a formar ligações de hidrogênio com moléculas polares, incluindo a água (PETROSINO; RUBINO, 2012)(LEE; CHANG; JU, 2010).

## 5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados sobre a condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos contendo diferentes composições de aditivos, torna-se evidente o impacto significativo que a variação desses componentes exerce sobre as propriedades de desempenho de supercapacitores. A inclusão de polímeros ionoméricos como PAA e PMAA, nos eletrólitos demonstrou aumentar consideravelmente a condutividade iônica, proporcionando uma maior eficiência na transferência de íons de lítio durante o processo de carga e descarga de supercapacitores.

Os resultados também revelam a grande influência da umidade na condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos. A presença de água facilita a movimentação de íons lítio no filme estudado, no entanto, existem desafios em relação à estabilidade cíclica dos dispositivos quando submetidos à altos níveis de umidade, enfatizando a importância de abordagens tal qual a laminação com folhas de alumínio, para minimizar os impactos da degradação.

A investigação das propriedades mecânicas dos materiais, como o hidrogel PVA/PMAA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e o PEDOT:PSS, ressalta sua influência na condutividade iônica. A aditivação pode melhorar ainda mais a flexibilidade e a resistência mecânica do material, contribuindo para uma maior estabilidade e segurança durante seu uso em situações de maior exigência mecânica (biomédicas por exemplo).

Por fim, as propriedades dielétricas estudadas, tanto para o PAA quanto para o PEDOT:PSS, indicam a importância das proporções e composições dos materiais na capacidade de armazenamento de carga elétrica. As relações inversas entre a constante dielétrica e a condutividade elétrica demonstram a importância de equilibrar as propriedades dielétricas e condutoras de maneira a otimizar o desempenho dos supercapacitores.

Em resumo, a análise abrangente dos polímeros ionoméricos e seus aditivos em supercapacitores revela um amplo potencial para melhorar o desempenho desses dispositivos. As propriedades únicas dos polímeros ionoméricos, tal como a alta condutividade iônica, flexibilidade mecânica e o baixo custo de produção (LANDROCK; KAMINSKA, 2011), os tornam promissores candidatos para aplicações futuras em dispositivos de armazenamento de energia. No entanto, os desafios relacionados à estabilidade cíclica, variações de umidade e otimização das proporções de aditivos devem ser considerados na busca por uma implementação bem-sucedida a nível industrial desses materiais em supercapacitores de alta eficiência.

Assim, o estudo dos polímeros ionoméricos e suas aplicações em supercapacitores representa uma área de pesquisa de grande relevância científica e tecnológica, com potencial para impulsionar avanços significativos no campo do armazenamento de energia e contribuir para um futuro mais sustentável e eficiente em termos energéticos.

## 5.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Dentre as sugestões para prosseguimento do estudo sobre a aplicabilidade de ionômeros em supercapacitores, seriam interessantes estudos que abordassem a viabilidade econômica, se concentrando na avaliação detalhada dos custos de produção dos polímeros ionoméricos em escala industrial e compará-los a outros materiais, a investigação de novos aditivos, aprimorando ainda mais as propriedades a partir de diferentes formulações, a análise desses materiais em condições realistas, simulando o uso em aplicações no cotidiano e avaliando a estabilidade dos ionômeros, aprimoramento de durabilidade e estudos de segurança e sustentabilidade, com uma investigação minuciosa da segurança e sustentabilidade desses materiais em todas as etapas do ciclo de vida, desde sua fabricação, até seu descarte.

Essas pesquisas seriam capazes de abordar as limitações do estudo atual e aprofundar ainda mais o conhecimento da comunidade sobre os polímeros ionoméricos, permitindo o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes, sustentáveis e economicamente viáveis para o armazenamento de energia em supercapacitores e em outras aplicações.

## 6 REFERÊNCIAS

ALVES, Thayane. **Aplicação de Supercapacitores em Bicicleta Elétrica de Curta Jornada**. 2019. 68f. Tese (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

BARBOSA, Victor. **Análise da Viabilidade de Uso de Supercapacitores em Carregadores de Bateria com Painel Fotovoltaico**. 2017. 132f. Tese (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Elétrica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, 2017

MCLEAN, V. et al. **Supercapacitors: A Brief Overview**. MITRE. Março de 2006. 41f. Disponível em: <[https://www.mitre.org/sites/default/files/pdf/06\\_0667.pdf](https://www.mitre.org/sites/default/files/pdf/06_0667.pdf)>.

ASLANI, Marjan. **Electrochemical Double Layer Capacitors (Supercapacitors)**. Dezembro de 2012. Disponível em: <<http://large.stanford.edu/courses/2012/ph240/aslani1/>>.

CAINELLI, A. **Supercapacitores: nem super, nem capacitores, mas muito legais caso não queiramos morrer no colapso climático em 30 anos (e o quê Elon Musk tem a ver com isso)**. Disponível em:

<<https://www.deviante.com.br/noticias/supercapacitores-nem-super-nem-capacitores-mas-muito-legais-caso-nao-queiramos-morrer-no-colapso-climatico-em-30-anos-e-o-que-elon-musk-tem-a-ver-com-isso/>>. Acesso em: 13 ago. 2023.

ABBAS, Q. et al. **Current State and Future Prospects for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems** *Energies*, v. 13, n. 21, p. 5847, 9 nov. 2020.

BRISSE, A.-L. et al. Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO Based Composites: Battery Type Electrode Materials for Hybrid Supercapacitor Devices. *Materials*, v. 11, n. 7, p. 1178, 10 jul. 2018.

YUN, H.; HE, R. One-dimensional partial differential model for asymmetric hybrid supercapacitor. *Journal of Power Sources*, v. 562, p. 232788, abr. 2023.

CHODANKAR, N. R. et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. *Small*, v. 16, n. 37, p. 2002806, 6 ago. 2020.

FERREIRA, A.; POMILIO, J. **ESTADO DA ARTE SOBRE A APLICAÇÃO DE SUPERCAPACITORES EM ELETRÔNICA DE POTÊNCIA**. Universidade Estadual de Campinas, Vol.10, n°2, Novembro de 2005.

BERRUETA, A. et al. Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends. *IEEE Access*, v. 7, p. 50869–50896, 2019.

LAHYANI, A. et al. Battery/Supercapacitors Combination in Uninterruptible Power Supply (UPS). *IEEE Transactions on Power Electronics*, v. 28, n. 4, p. 1509–1522, abr. 2013.

J.L. DURAN-GOMEZ; P.N. ENJETI; ANNETTE VON JOUANNE. An approach to achieve ride-through of an adjustable-speed drive with flyback converter modules powered by super capacitors. *IEEE Transactions on Industry Applications*, v. 38, n. 2, p. 514–522, 1 jan. 2002.

DRABEK, P.; STREIT, L. The energy storage system with supercapacitor for public transport. 1 set. 2009.

YAN, J. et al. Metal-organic framework-based materials for flexible supercapacitor application. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 452, p. 214300, fev. 2022.

JENKINS, A. D. et al. Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, v. 68, n. 12, p. 2287–2311, 1 jan. 1996.

ZHANG, L. et al. Perspective: Ionomer Research and Applications. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 8, n. 2, p. 81–99, 1 fev. 2014.

GAO, H.; LIAN, K. Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. **RSC Advances**, v. 4, n. 62, p. 33091–33113, 2014.

LEE, C. et al. Controlling hydrophilic channel alignment of perfluorinated sulfonic acid membranes via biaxial drawing for high performance and durable polymer electrolyte membrane water electrolysis. **Journal of Power Sources**, v. 518, p. 230772–230772, 1 jan. 2022.

AGMON, N. The Grotthuss mechanism. **Chemical Physics Letters**, v. 244, n. 5, p. 456–462, 13 out. 1995.

LANTMAN, C. W.; MACKNIGHT, AND W. J.; LUNDBERG, R. D. Structural Properties of Ionomers. v. 19, n. 1, p. 295–317, 1 ago. 1989.

HARA, M.; LEE, A. H.; JIAN, W. Solution properties of ionomers. I. Counterion effect. **Journal of Polymer Science Part B**, v. 25, n. 7, p. 1407–1418, 1 jul. 1987.

MEDEIROS, E. et al. **Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 2: Aplicações em Sensores.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/182970/1/Uso-de-Polimeros-Condutores-em-Sensores.-Parte-2....pdf>>. Acesso em: 15 ago. 2023.

SANG YONG AN et al. Effect of additives in PEO/PAA/PMAA composite solid polymer electrolytes on the ionic conductivity and Li ion battery performance. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 9, p. 1573–1578, 27 fev. 2009.

WEE, G. et al. Effect of the Ionic Conductivity on the Performance of Polyelectrolyte-Based Supercapacitors. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 24, p. 4344–4350, 14 set. 2010.

SLADE, S. et al. Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 12, p. A1556, 2002.

SHIH, C.-C. et al. A rapid and green method for the fabrication of conductive hydrogels and their applications in stretchable supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 426, p. 205–215, 1 jun. 2019.

HIRD, B.; EISENBERG, A. Sizes and stabilities of multiplets and clusters in carboxylated and sulfonated styrene ionomers. **Macromolecules**, v. 25, n. 24, p. 6466–6474, 1 nov. 1992.

JIN, Y.; CHEN, Q.; LESSNER, P. Thermal Stability Investigation of PEDOT Films from Chemical Oxidation and Prepolymerized Dispersion. **Electrochemistry**, v. 81, n. 10, p. 801–803, 2013.

MCNEILL, I. C.; ALSTON, A. Thermal degradation behaviour of acrylic salt polymers and ionomers. **Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 261-262, n. 1, p. 157–172, 1 dez. 1998.

PASHA, A. et al. Conductivity and dielectric properties of PEDOT-PSS doped DMSO nano composite thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 8, p. 8332–8339, 18 abr. 2016.

HO, C.-H. et al. High dielectric constant polyaniline/poly(acrylic acid) composites prepared by in situ polymerization. **Synthetic Metals**, v. 158, n. 15, p. 630–637, set. 2008.

PETROSINO, M.; RUBINO, A. The effect of the PEDOT:PSS surface energy on the interface potential barrier. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 23-24, p. 2714–2717, 1 jan. 2012.

LEE, W.-J.; CHANG, J.-G.; JU, S.-P. Hydrogen-Bond Structure at the Interfaces between Water/Poly(methyl methacrylate), Water/Poly(methacrylic acid), and Water/Poly(2-aminoethylmethacrylamide). **Langmuir**, v. 26, n. 15, p. 12640–12647, 29 jun. 2010.

LANDROCK, C. K.; KAMINSKA, B. Ionomer Composite Thin Film Capacitors. **IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology**, v. 1, n. 9, p. 1305–1310, set. 2011.

PORTO, G. **Isopor - Poliestireno - Compostos Químicos**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/isopor/>>.

Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. **Materials research foundations**, p. 129–158, 25 maio 2019.

WENG, S.; ZHAO, M.; JIANG, D.-Y. Preparation and performance enhancement study of organic ZnO/Au/PEDOT:PSS heterojunction UV photodetector. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 8, p. 5161–5173, 13 jan. 2022.

**Poly(Methyl Methacrylate)**. Disponível em: <<https://pslc.ws/mactest/pmma.htm>>.