

UNIVERSIDADE PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO – UNESP”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Maykel dos Santos Klem

**ESTUDO DE SUPERCAPACITORES ORGÂNICOS IMPRESSOS EM
PAPEL À BASE DE PEDOT:PSS**

PRESIDENTE PRUDENTE

2017

Maykel dos Santos Klem

ESTUDO DE SUPERCAPACITORES ORGÂNICOS IMPRESSOS À BASE DE
PEDOT:PSS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Neri Alves.

Presidente Prudente

2017

Klem, Maykel dos Santos.

Estudo de supercapacitores orgânicos impressos em papel à base de PEDOT:PSS / Maykel dos Santos Klem, 2017

116 f.

Orientador: Neri Alves

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017

1. Supercapacitor impresso. 2. PEDOT:PSS. 3. Papel. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAYKEL DOS SANTOS KLEM, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de setembro do ano de 2017, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro VI-FCT Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NERI ALVES - Orientador(a) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. RODRIGO LASSAROTE LAVALL do(a) Departamento de Química / Universidade Federal de Minas Gerais, Profª Drª CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MAYKEL DOS SANTOS KLEM, intitulada **Estudo de supercapacitores orgânicos impressos em papel à base de PEDOT:PSS**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. NERI ALVES

Prof. Dr. RODRIGO LASSAROTE LAVALL

Profª Drª CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI

*Dedico este trabalho ao meu avô Normélio (in memoriam) e à minha
companheira e namorada Karine.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Neri Alves, não apenas pela orientação e pelo conhecimento compartilhado, mas também pela amizade, por acreditar em mim e me apoiar;

À minha namorada Karine, por ser uma pessoa tão especial na minha vida, pela compreensão e por todo o amor;

À minha família e meus sogros, por todo o suporte durante o desenvolvimento deste trabalho;

Aos amigos do LaDSOr e também do LOFF, em especial aos amigos Lucas Vinícius de Lima Citolino e Gabriel Leonardo Nogueira, por estarmos juntos na batalha desde a graduação.

Aos amigos Lenon Fachiano e Aline Santos, os quais sempre posso contar;

Ao Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini, por ter participado da banca de qualificação e contribuído com o andamento do trabalho;

Ao Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall, pela disponibilidade, pela grande contribuição a este trabalho durante o exame de qualificação, e por fazer parte da banca de defesa;

À Prof.^a Dr.^a Clarissa de Almeida Olivatti, por sempre estar disposta a ajudar, por fazer parte da banca de defesa;

Ao programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), e à Faculdade de Ciência e Tecnologia (FCT/UNESP), pela oportunidade de desenvolver este trabalho;

À CAPES pelo auxílio financeiro no início deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro durante o processo FAPESP Nº 2015/18091-8.

KLEM, M. S. **Estudo de supercapacitores orgânicos impressos em papel à base de PEDOT:PSS**. 2017. 116f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Presidente Prudente, 2017

Resumo

Realizou-se primeiramente neste trabalho o estudo de um supercapacitor padrão utilizando coletores de aço inox e eletrodos de grafite Aquadag®. Este dispositivo apresentou uma capacitância máxima de 22 F/g, e seu espectro de impedância foi modelado por um circuito do tipo $R(C(RW))(RC)(RC)$. Com este dispositivo foi possível testar os métodos de produção dos supercapacitores, e identificar as características desejáveis no supercapacitor impresso. Foram testadas duas técnicas de impressão distintas visando o preparo de eletrodos e coletores de corrente impressos em papel para aplicação em supercapacitores. O material ativo utilizado nos eletrodos foi basicamente o PEDOT:PSS, com a adição de óxido de grafeno, grafite aquadag® e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) para a formação compósitos condutores. Foram realizadas caracterizações morfológicas e elétricas nas superfícies dos eletrodos impressos em papel filtro, vegetal e sulfite. Os eletrodos produzidos por serigrafia utilizando o compósito de PEDOT:PSS com MWNT impressos em papel filtro apresentaram os menores resultados de resistência de folha ($17 \Omega/\text{sqr}$), sendo assim utilizados na produção dos supercapacitores. O supercapacitor impresso em papel apresentou um bom comportamento capacitivo através de medidas de espectroscopia de impedância e voltametria cíclica. A curva de impedância foi modelada através de um circuito do tipo $R(RC)(C(RQ))(RC)$, evidenciando uma alta capacitância de dupla camada. Foi encontrada uma capacitância específica máxima de 20,3 F/g, para uma corrente de carga/descarga de 1 mA, e uma resistência equivalente em série de 60Ω . Estes valores levaram a densidades de energia e potência de 3,1 Wh/kg e 420 W/kg, respectivamente. Realizaram-se também simulações e ajustes a partir das análises em corrente contínua, usando um circuito equivalente RC paralelo com uma resistência em série. Através

destes ajustes foi possível extrair parâmetros de grande importância na utilização prática dos supercapacitores.

Palavras-Chave: Supercapacitor impresso; PEDOT:PSS; Papel; Serigrafia; Impressão jato de tinta.

KLEM, M. S. **Study of organic supercapacitors printed onto paper based on PEDOT:PSS**. 2017. 116f. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials) – UNESP, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Presidente Prudente, 2017.

Abstract

In this study, we first produced a standard supercapacitor using stainless steel collectors and Aquadag® graphite electrodes. The device exhibited a maximum capacitance of 22 F/g, and an $R(C(RW))(RC)(RC)$ circuit modeled its impedance spectrum. With this device was possible to test the production methods of supercapacitors, and identify its desirable characteristics. Two different printing techniques were tested to produce electrodes/current collectors. The active material used in the electrodes was PEDOT: PSS, with addition of graphene oxide, Aquadag® graphite and multi-walled carbon nanotubes (MWNT), in order to obtain conductive composites. Morphological and electrical characterizations were performed over the surfaces of printed electrodes onto filter, vegetable and bond paper. The electrode produced by screen-printing using the PEDOT: PSS/MWNT composite printed onto filter paper exhibited low sheet resistance ($17 \Omega / \text{sqr}$), being used in the production of supercapacitors. Printed supercapacitor showed good capacitive behavior through impedance spectroscopy and cyclic voltammetry measurements. An $R(RC)(C(RQ))(RC)$ circuit modeled the impedance spectrum, evidencing a high double layer capacitance. A maximum specific capacitance of 20.3 F / g was found for a charge/discharge current of 1 mA, and an equivalent series resistance of 60Ω . These values led to energy and power densities of 3.1 Wh / kg and 420 W / kg, respectively. Simulations and curve fitting were also performed from DC analyzes, using a parallel RC circuit coupled with a series resistance, obtaining important parameters for the practical use of supercapacitors.

Keywords: Printed supercapacitor; PEDOT:PSS; Paper; Scree-printing; Inkjet printing.

Lista de figuras

- Figura 1.** Potência específica *versus* energia específica de dispositivos armazenadores de energia.21
- Figura 2.** Representação esquemática das estruturas de dupla camada de acordo com a) o modelo de Helmholtz, b) o modelo de Gouy-Chapman e c) o modelo de Stern. H representa a distância da dupla camada no modelo de Helmholtz e a espessura da camada de Stern. Adaptado de (PILON; WANG; D'ENTREMONT, 2015)22
- Figura 3.** Representação de um capacitor de dupla camada com eletrodos porosos. Na inserção da Figura apresenta-se uma representação simplificada de um circuito equivalente para o dispositivo apresentado.23
- Figura 4.** Esboço de uma curva característica para o experimento de carga e descarga com corrente constante (carga/descarga Galvanostática) em um supercapacitor. A queda de potencial devido à RES é mostrada na figura.26
- Figura 5.** Esboço de uma curva de voltametria cíclica característica para supercapacitor ideal.27
- Figura 6.** a) Esquema de circuito com um resistor R submetido à uma tensão alternada. b) Esboço gráfico da variação da tensão e corrente alternadas em relação ao tempo. c) Diagrama de fasores para a corrente e tensão alternada.29
- Figura 7.** a) Representação de um circuito elétrico contendo um capacitor C submetido a uma tensão alternada. b) Esboço gráfico da variação da corrente e da tensão alternada em relação ao tempo. c) Diagrama de fasores para a corrente e a tensão alternada.30
- Figura 8.** Esquema de um circuito RC em paralelo.....32
- Figura 9.** Esboço do gráfico de Nyquist para um circuito RC paralelo.....34
- Figura 10.** Esboço de um circuito equivalente RC em paralelo contendo uma resistência em série.....34

Figura 11. Esboço de um gráfico de Nyquist para um circuito RC em paralelo contendo uma resistência em série.....	35
Figura 12. Esboço do circuito de Randle.	35
Figura 13. Esboço do diagrama de Nyquist para um supercapacitor que apresenta processos de difusão.	36
Figura 14. a) Modelo de linha de transmissão para um eletrodo poroso, mostrando uma distribuição de capacitâncias interfaciais e uma distribuição de resistências internas R_i com R_s . b) Esboço de um gráfico de Nyquist para supercapacitores com eletrodo poroso.	39
Figura 15. Foto de uma impressora HP modelo Deskjet 100.....	41
Figura 16. a) Foto da tela para serigrafia utilizada, já com os padrões geométricos revelados. b) Aparato para suporte da tela e do substrato.....	43
Figura 17. a) Imagem digital do processo de impressão do eletrodo usando serigrafia. b) Imagem digital de um eletrodo impresso flexível.	44
Figura 18. a) Imagem lateral e b) frontal de um supercapacitor impresso, destacando a área de trabalho do dispositivo onde o eletrólito está presente. c) Esquema de um supercapacitor montado destacando-se suas partes constituintes.	45
Figura 19. Diagramas de Nyquist para os dados experimentais de impedância (quadrados vazios) e dados obtidos do ajuste (linha sólida) obtidos do circuito equivalente para o supercapacitor padrão com eletrodos de Aquadag®. As inserções na figura mostram o espectro de impedância para a região de altas frequências e o modelo de circuito equivalente utilizado no ajuste.....	48
Figura 20. Curvas VC para o supercapacitor com eletrodos de grafite e coletores de aço, com taxas de varredura variando de 1 a 10 mV/s. As medidas foram realizadas em uma configuração de dois eletrodos usando eletrólito tipo gel de PVA/H ₃ PO ₄	52
Figura 21. a) Curvas de carga/descarga com corrente constante variando de 2 a 10 mA para o supercapacitor com eletrodos de Aquadag®. b) Variação da capacitância específica em relação à corrente usada na carga/descarga.....	53

Figura 22. Curva de capacitância relativa em função da ciclabilidade de carga/descarga do supercapacitor. A corrente utilizada foi de 5 mA.....	54
Figura 23. Imagens MEV da superfície dos papéis tipo vegetal, sulfite e filtro com PEDOT:PSS impresso por impressora jato de tinta (coluna esquerda) e por serigrafia (coluna direita).....	57
Figura 24. Imagem MEV de um papel do tipo sulfite com magnificação de 1000 vezes.....	58
Figura 25. Valores de resistência de folha para eletrodos impressos por a) jato de tinta e b) serigrafia em diferentes tipos de papéis.....	59
Figura 26. Diagrama de Bode para os filmes de PEDOT:PSS impressos por jato de tinta em diferentes tipos de papéis.....	61
Figura 27. Diagrama de Bode para os filmes de PEDOT:PSS impressos em diferentes tipos de papéis por serigrafia.....	62
Figura 28. Valores de resistência de folha para os diferentes compósitos baseados em PEDOT:PSS.	64
Figura 29. Diagramas de Bode para os filmes baseados em compósitos de a) grafeno, b) grafite e c) nanotubos de carbono de parede múltipla, impressos sobre papel sulfite, filtro e vegetal.	65
Figura 30. a) Resistência de folha em função da do número de impressões (NI) de camadas de PEDOT:PSS/MWNT sobre papel. b) Logarítmico da resistência folha em função do recíproco de NI.	67
Figura 31. Imagens MEV das superfícies dos eletrodos para o número de impressões (NI) iguais a a), b) 1 e c), d) 5. As imagens do lado esquerdo apresentam uma magnificação de 100 vezes, e do lado direito 1000 vezes.	68
Figura 32. Gráfico de Nyquist para os dados experimentais de impedância (quadrados vazios) e dados obtidos do ajuste (linha sólida) obtidos do circuito equivalente para o supercapacitor. As inserções mostram o espectro de impedância em altas frequências e o modelo de circuito equivalente utilizado no ajuste.	71

Figura 33. Curvas VC para o supercapacitor impresso em papel com taxas de varredura variando de 5 à 50m V/s. As medidas foram realizadas em uma configuração de dois eletrodos, com eletrólito tipo gel de PVA/H ₃ PO ₄	75
Figura 34. a) Curvas de carga/descarga com corrente constante variando de 1 a 5 mA para o supercapacitor impresso. b) Variação da capacitância específica em relação à corrente usada na carga/descarga.	76
Figura 35. Esboço de um circuito equivalente simples para um supercapacitor.....	79
Figura 36. Esboço do gráfico da corrente aplicada em uma medida de carga/descarga em relação ao tempo.	81
Figura 37. Simulação de uma medida de carga/descarga galvanostática evidenciando os saltos de tensão provocados pela resistência equivalente em série r.	84
Figura 38. Simulações de medidas de carga/descarga galvanostática variando-se os parâmetros a) r, b)R, c) C e d)i ₀ . Os parâmetros fixos de cada simulação estão destacados nas figuras.....	86
Figura 39. Ajuste das curvas de carga/descarga para os supercapacitores feitos em a) aço e b) papel. A corrente utilizada no supercapacitor de aço foi de 2 mA, e no de papel 1 mA.....	88
Figura 40. Esboço representando o comportamento de a) crescimento e b) decrescimento da tensão em relação ao tempo durante uma medida de voltametria	89
Figura 41. Simulação de uma medida de voltametria mostrando dois ciclos completos. Os parâmetros utilizados estão destacados na figura.	92
Figura 42. Simulações de medidas de voltametria cíclica variando-se os parâmetros a) r, b)R, c) C e d)m. Os parâmetros fixos de cada simulação estão destacados nas figuras.	93
Figura 43. Ajuste das curvas voltametria cíclica para os supercapacitores feitos em a) aço e b) papel. A taxa de varredura (m) utilizada em ambas medidas foi de 5 mV/s.	94
Figura 44. Diagrama de Nyquist para os supercapacitores produzidos com eletrodos impressos em a) papel sulfite, vegetal e filtro. Para melhor visualização, apresentam-se os diagramas separadamente (fora de escala) para os papéis b) filtro, c) sulfite e d) vegetal.	109

Figura 45. Ajuste das curvas de impedância dos supercapacitores preparados sobre a) papel filtro e b) papel sulfite. As inserções nos gráficos mostram os circuitos equivalente que descrevem o comportamento das curvas. 110

Figura 46. Curvas de carga e descarga galvanostática para os supercapacitores produzidos em papel. 113

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Motivação	16
1.2. Objetivos	19
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	20
2.1 Princípios gerais dos capacitores e supercapacitores.....	20
2.2 Comportamento dos supercapacitores em campos AC (Impedância) ..	28
2.2.1. <i>Relações entre corrente e tensão alternada</i>	<i>29</i>
2.2.2. <i>Gráficos de Z' vs Z'' no plano complexo.....</i>	<i>31</i>
2.2.3. <i>Difusão em supercapacitores</i>	<i>35</i>
2.2.4. <i>Supercapacitores com eletrodos porosos</i>	<i>36</i>
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1. Materiais	40
3.2. Preparação do eletrólito gel e montagem de um supercapacitor padrão	40
3.3. Preparação das tintas poliméricas e impressão dos eletrodos/coletores	41
3.4. Produção dos supercapacitores impressos.....	45
3.5. Caracterização física dos eletrodos/coletores e análise do desempenho dos supercapacitores.....	45
4. SUPERCAPACITOR PADRÃO COM ELETRODOS DE GRAFITE AQUADAG® E COLETORES DE AÇO	47
4.1. Espectroscopia de impedância	47
4.2. Voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática.....	51
5. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE IMPRESSÃO EM DIFERENTES SUBSTRATOS DE PAPEL	56
5.1. Morfologia dos filmes impressos usando imagens de MEV	56
5.2. Caracterização elétrica	58
6. ESTUDO DOS ELETRODOS/COLETORES IMPRESSOS BASEADOS EM COMPÓSITOS DE PEDOT:PSS.....	63
6.1. Estudo das compósitos de PEDOT:PSS visando ele etrodos/coletores..	63
6.2. Efeito da variação no número de impressões.....	65
7. SUPERCAPACITOR BASEADO EM PEDOT:PSS IMPRESSO EM PAPEL	70
7.1. Espectroscopia de impedância	70

7.2.	Voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática.....	74
8.	ANÁLISE DE UM CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZANDO MEDIDAS DC .	78
8.1.	Circuito equivalente	78
8.2.	Análise da medida de carga/descarga galvanostática	80
8.3.	Análise das medidas de voltametria cíclica.....	88
9.	CONCLUSÕES	96
	REREFÊNCIAS	98
	APÊNDICE I.....	108

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

No atual cenário de desenvolvimento dos dispositivos de eletrônica orgânica, o nicho principal de aplicações é o de dispositivos de grandes áreas, com estrutura flexível, processamento em baixas temperaturas e de baixo custo e, principalmente, que sejam produzidos por técnicas de impressão. Atualmente há uma grande expectativa para o mercado da “eletrônica impressa” como, por exemplo, aplicações em displays, circuitos integrados para uso em cartões flexíveis, etiquetas, circuitos lógicos para RFID (KJELLANDER et al., 2013), papel eletrônico, sensores químicos (ROBERTS et al., 2008) e biológicos (TSUMURA; KOEZUKA; ANDO, 1986; DODABALAPUR et al., 1998; SIRRINGHAUS, 1998; DIMITRAKOPOULOS; MALENFANT, 2002; FORREST, 2004). Entretanto, o avanço da eletrônica impressa em substratos flexíveis exige também o desenvolvimento de dispositivos para armazenar energia, capacitores e baterias, que possam ser produzidos por métodos e materiais compatíveis com esta tecnologia.

Nesta rota inovadora de produção de dispositivos, a eletrônica orgânica impressa em papel tem emergido como uma subárea altamente interessante e viável para a produção de circuitos, incluindo sensores e dispositivos para armazenar energia (TOBJÖRK; ÖSTERBACKA, 2011). A velocidade de impressão pode exceder 100 km/h e, portanto, é compatível com a proposta de produção em massa de dispositivos baratos. Há ainda o aspecto de que técnicas de impressão, como a de jato de tinta, possibilita o desenvolvimento e produção de dispositivos em pequena escala, uma característica favorável ao atendimento de demandas específicas e a produção de protótipos.

Eletrodos coletores de cargas são elementos que estão presentes em praticamente todos os dispositivos eletrônicos, incluindo os transistores, optoeletrônicos, fotovoltaicos (WU et al., 2004), capacitores e baterias. Atualmente não existem muitos tipos de eletrodos

condutores que possam ser produzidos em larga escala e com custo reduzido pelos métodos de impressão. O material mais comumente utilizado na fabricação de eletrodos transparentes é o óxido de estanho dopado com índio (ITO) (LIM et al., 2013), mas o aumento do custo do índio e a redução na sua oferta motivam a busca por um novo material com propriedades semelhantes (AHMED et al., 2012), além disto, há o fato de não ser adequado para a deposição por impressão em substrato flexível. Nesse contexto, o PEDOT:PSS (LÖVENICH, 2014) tem se apresentado como uma boa opção para eletrodos (LEE et al., 2003). Este material possui boa condutividade elétrica, da ordem de 10^2 S/cm (STÖCKER; KÖHLER; MOOS, 2012), pode ser processado por solução, e é adequado para as técnicas de impressão¹, como serigrafia (*Screen-printing*) (MORRIN et al., 2008; CROWLEY et al., 2010; SHARMA et al., 2014), spray (*spray printing*) (CHO et al., 2008; VAILLANCOURT et al., 2008; XIA et al., 2010) e impressão jato de tinta (*Inkjet printing*) (KAIHOVIRTA et al., 2008; TOBJÖRK et al., 2008; BASIRICÒ et al., 2011). Em supercapacitores, o PEDOT:PSS tem sido usado como eletrodo coletor de cargas (denominado apenas de coletor²) principalmente quando associado à outros materiais condutores como os nanotubos de carbono, e também como eletrodo ativo responsável por gerar altas capacitâncias (SNOOK; KAO; BEST, 2011).

Mostramos num trabalho recente que a condutividade de uma folha de papel ou um filme polimérico recoberto com PEDOT:PSS depende não somente da densidade superficial de PEDOT:PSS, mas também da rugosidade do substrato (MORAIS, 2015). A rugosidade diminui a condutividade, e este efeito é um tanto maior quanto mais fino é o filme do polímero condutor. Mas, ao depositar várias camadas pode-se obter filmes espessos em que o efeito da rugosidade é desprezível. Porém, para supercapacitores a rugosidade é interessante, pois aumenta a área

¹ Neste texto refere-se às técnicas de deposição por spray, serigrafia e impressão jato de tinta, as quais serão usadas no projeto, simplesmente como **técnicas de impressão**.

² Em supercapacitores, a nomenclatura utilizada é a seguinte: i) **Coletores de cargas** ou **coletores** são os materiais condutores responsáveis pelo escoamento das cargas elétricas; ii) os **Eletrodos** são os materiais ativos responsáveis por gerar as altas capacitâncias devido à alta porosidade e/ou reações redox quando em contato com um eletrólito.

específica do eletrodo. Assim, para uso em supercapacitores, o PEDOT:PSS pode ser impresso de forma a i) permear as fibras do papel, proporcionando grande área de contato com o eletrólito iônico e elevada capacitância; ii) formar um filme espesso com alta densidade de material, o qual pode ser utilizado como coletor de cargas. Para este último propósito, o PEDOT:PSS pode ser associado a outros materiais condutores como os nanotubos de carbono ou grafeno.

Neste trabalho apresenta-se o estudo de supercapacitores impressos em papel tendo como principal elemento o PEDOT:PSS. Primeiramente, produziu-se um supercapacitor com estrutura conhecida na literatura (coletores metálicos e eletrodos de grafite, porém utilizando grafite Aquadag® que é um material pouco explorado neste contexto) para ser usado como padrão para o supercapacitor impresso³. Testou-se a viabilidade da impressão de PEDOT:PSS em papel utilizando as técnicas de serigrafia e impressão jato de tinta. Utilizando-se a técnica de serigrafia, compósitos de PEDOT:PSS com grafeno, grafite e MWNT foram impressos de modo a se obter filmes espessos para serem utilizados como eletrodos coletores. Os eletrodos foram caracterizados através de imagens MEV, medidas elétricas de resistência de folha e impedância elétrica. Na sequência foi realizada a preparação do supercapacitor impresso. Ambos supercapacitores apresentados utilizam um eletrólito tipo gel baseado em álcool polivinílico (PVA) e ácido fosfórico (H_3PO_4). A caracterização dos supercapacitores foi realizada utilizando técnicas de carga/descarga galvanostática, voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância. Realizou-se também o ajuste das medidas de impedância através de circuitos equivalentes, os quais são de fundamental importância para o entendimento dos mecanismos envolvidos no funcionamento do dispositivo.

³ O supercapacitor utilizando coletores metálicos e eletrodos de grafite será citado neste texto como supercapacitor padrão.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo de supercapacitores impressos em papel, tendo como principal elemento o PEDOT:PSS.

São objetivos específicos:

- Desenvolver métodos de depositar eletrodos coletores de carga à base de PEDOT:PSS sobre papel;
- Desenvolver tintas condutoras baseadas em PEDOT:PSS;
- Preparar e caracterizar supercapacitores totalmente impressos sobre papel;
- Elaborar modelos com circuito equivalente para simular resultados de medidas elétricas AC de supercapacitores.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Princípios gerais dos capacitores e supercapacitores

Os capacitores eletrostáticos são dispositivos que armazenam energia elétrica e tem sido um dos principais componentes da eletrônica. Os capacitores eletrostáticos são compostos por dois condutores (eletrodos) separados, sendo geralmente o volume entre eles preenchido com algum material isolante (dielétrico). Quando uma fonte de tensão elétrica é conectada aos condutores, cargas de sinais opostos são induzidas nas superfícies das mesmas até que a diferença de potencial entre os condutores se iguale à da fonte. Quando a fonte de tensão é retirada, e os condutores conectados diretamente entre si ou através de um resistor, as cargas elétricas se movimentam, de forma a entrar em equilíbrio eletrostático, gerando corrente elétrica. Num capacitor de placas planas e paralelas, a capacitância eletrostática é dada pela razão entre a área (A) do eletrodo e a distância (d) entre eles, multiplicado pela constante dielétrica ϵ :

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad \text{Equação 1}$$

A energia armazenada (E) em um capacitor é dada por:

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad \text{Equação 2}$$

A energia armazenada em capacitores eletrostáticos é baixa, pois mesmo permitindo a aplicação de alta voltagem, chegando a 400 V, a capacitância não excede valores da ordem de 0,1 μ F. Entretanto, capacitores eletrostáticos possuem baixa RES (resistência equivalente em série), permitindo a liberação de energia de forma extremamente rápida, ou seja, exibem alta potência (P), que é dada por:

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad \text{Equação 3}$$

A potência específica dos capacitores eletrostáticos pode variar entre valores da ordem de 5×10^3 a 10^7 W/kg, enquanto a energia específica varia de 1×10^{-2} a 5×10^{-2} Wh/kg (ver

Figura 1). As baterias apresentem energias específicas muito maiores, mas em virtude da sua resistência interna possuem baixas potências específicas. Por essa razão capacitores eletrostáticos são comumente associados às baterias para fornecer energia quando são exigidos picos de potência. Na Figura 1 mostra-se um esboço do gráfico de Ragone para vários dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Uma classe de dispositivos que possui características intermediárias entre as baterias e os capacitores eletrostáticos, são os denominados eletroquímicos.

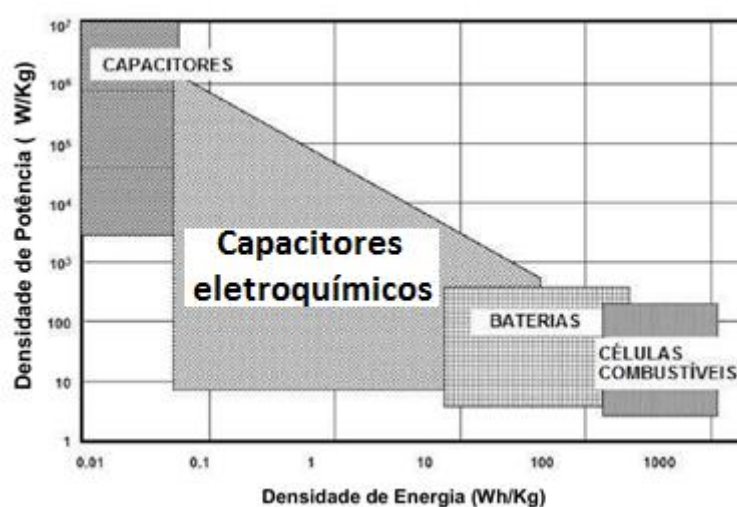


Figura 1. Potência específica *versus* energia específica de dispositivos armazenadores de energia.

Os capacitores eletroquímicos, conhecidos também como supercapacitores⁴, tem despertado grande interesse devido a potenciais aplicações como dispositivos de armazenamento de energia (ZHANG et al., 2009). O tipo mais conhecido de supercapacitor é o de eletrodos baseados em materiais carbonosos que apresentam estrutura porosa. Neles a energia é armazenada na dupla camada elétrica, formada na interface entre o eletrodo sólido e um eletrólito (GAMBY et al., 2001).

O primeiro modelo de dupla camada foi proposto por Helmholtz que investigou as propriedades entre um condutor eletrônico sólido e um líquido iônico condutor. Ele modelou

⁴ Supercapacitor será o termo adotado neste texto.

essa interface usando duas distribuições interfaciais de cargas. A primeira é de natureza eletrônica, no lado do eletrodo, e a segunda de natureza iônica, de sinal oposto, no lado do eletrólito, como ilustrado no diagrama da Figura 2.a. Ressalta-se que neste diagrama as cargas eletrônicas no eletrodo estão representadas pelo símbolo “+”, e no eletrólito pelo símbolo “-” para o ânion ou “+” para o cátion, circundados por círculos indicando a solvatação. O modelo de Helmholtz não leva em conta a dependência da capacitância com a tensão. Pensando nisso, Gouy e Chapman introduziram em 1910 um modelo que adota o movimento térmico aleatório, e que considera a distribuição espacial de cargas iônicas no eletrólito. Essa distribuição de cargas ficou conhecida como camada difusa, representada na Figura 2.b. Em 1924 Stern aperfeiçoou o modelo de Gouy e Chapman, introduzindo as dimensões dos íons e das moléculas do solvente, e dividindo a carga espacial em duas zonas distintas (vide Figura 2.c): uma camada compacta, constituída de íons adsorvidos na superfície do eletrodo, e uma camada difusa como aquela definida por Gouy e Chapman (BELHACHEMI; RAEL; DAVAT, 2000; PILON; WANG; D’ENTREMONT, 2015).

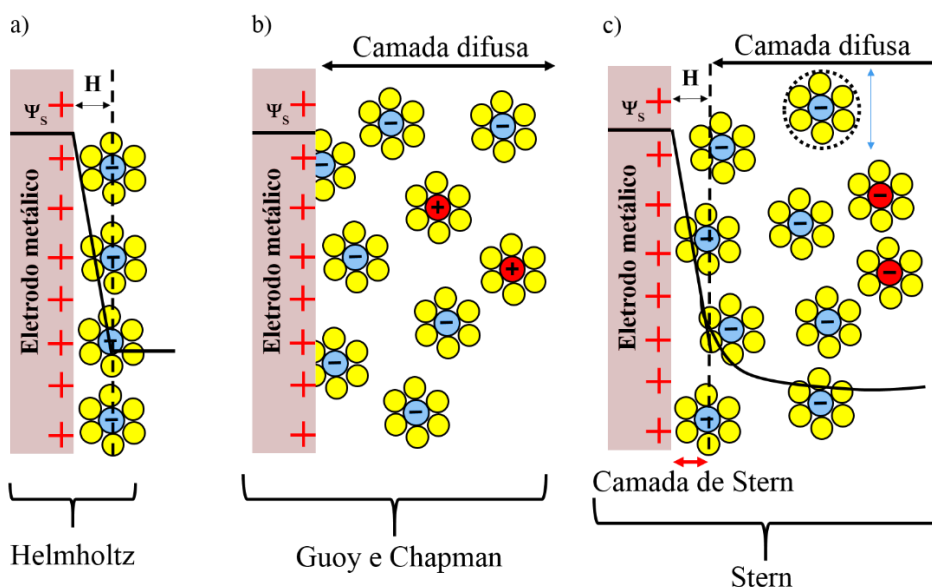


Figura 2. Representação esquemática das estruturas de dupla camada de acordo com a) o modelo de Helmholtz, b) o modelo de Gouy-Chapman e c) o modelo de Stern. H representa a distância da dupla camada no modelo de Helmholtz e a espessura da camada de Stern. *Adaptado de* (PILON; WANG; D’ENTREMONT, 2015)

Geralmente, a espessura da dupla camada elétrica é da ordem de 5 a 10 Å, o que resulta numa elevada capacitância, principalmente quando combinado com eletrodos porosos, os quais produzem um aumento muito grande na área efetiva de contato. Na Figura 3 mostra-se esboços de um capacitor de dupla camada, destacando seus principais elementos: i) separador permeável a íons; ii) coletor de corrente; iii) eletrodo poroso e iv) íons dispersos no eletrólito. Ilustra-se também na Figura 3 um circuito elétrico simplificado para o capacitor de dupla camada.

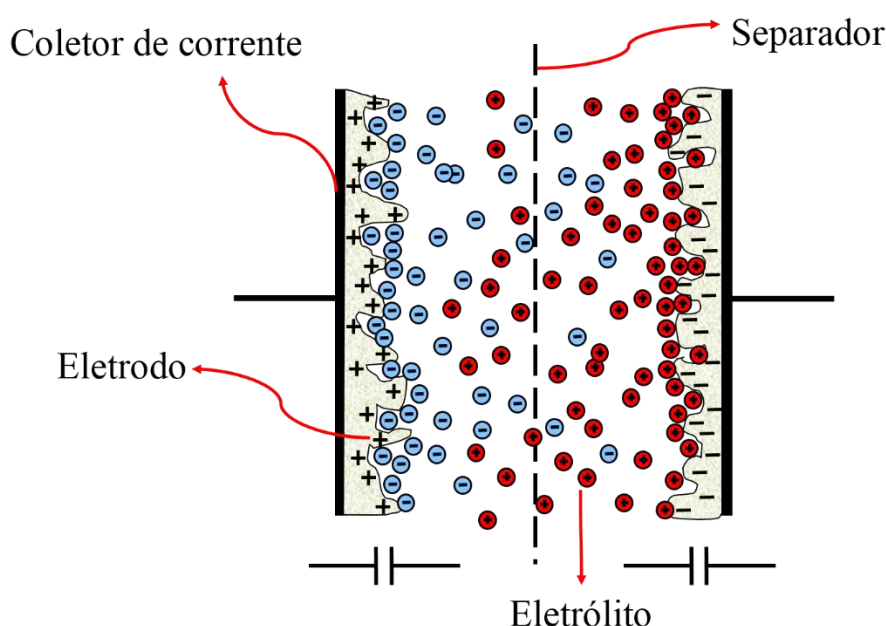


Figura 3. Representação de um capacitor de dupla camada com eletrodos porosos. Na inserção da Figura apresenta-se uma representação simplificada de um circuito equivalente para o dispositivo apresentado.

Materiais a base de carbono, como carvão ativado e o negro de fumo, são os mais usados para a preparação de capacitores eletroquímicos de dupla camada, devido ao baixo custo e alta área de superfície chegando a $2500\text{m}^2/\text{g}$ (KÖTZ et al., 2000; PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006). Materiais nanoestruturados à base de carbono, como nanotubos de carbono e grafeno também tem sido muito estudados recentemente (HUANG et al., 2012). Geralmente os supercapacitores de dupla camada apresentam longa vida útil em termos de ciclabilidade (carga/descarga), pois não há reações químicas envolvendo o eletrodo e o

eletrólito (VANGARI; PRYOR; JIANG, 2013). Tais dispositivos podem exibir capacitâncias na ordem de 200 F/g (ZHANG et al., 2009).

Outra classe de supercapacitores utiliza como eletrodos materiais eletroativos, que apresentam reações de oxidação e redução rápidas e reversíveis. A capacitância gerada nesses dispositivos não tem origem eletrostática, visto que o processo envolve uma troca de cargas entre os eletrodos e o eletrólito os quais geram processos de eletrossorção e reações redox. Por esta, razão são denominados de pseudocapacitores. A pseudocapacitância é de origem farádica, envolvendo efetivamente a passagem de carga eletrodo para o eletrólito, carregando ou descarregando como numa bateria. Este efeito é observado nos eletrodos baseados em óxidos metálicos como, por exemplo, RuO_2 , IrO_2 , e Co_3O_4 (CONWAY, 1999) e também em materiais poliméricos como a Polianilina e Polipirrol (LIU et al., 2014). Os pseudocapacitores podem gerar capacitâncias maiores que as obtidas em um capacitor eletroquímico de dupla camada. O Ru, por exemplo, muda do estado de valência III para VI permitindo obter uma capacitância muito alta de até 750F/g. Os pseudocapacitores apresentam uma baixa ciclabilidade, devido a reações irreversíveis que acabam ocorrendo nos eletrodos (VANGARI; PRYOR; JIANG, 2013).

Ressalta-se que mais de um material pode ser combinado na preparação dos eletrodos, dando origem aos supercapacitores do tipo híbrido. Esta classe de supercapacitores armazena energia tanto da forma eletrostática quanto por meio de reações redox reversíveis. Encontram-se na literatura trabalhos citando o uso de compósitos poliméricos com materiais nanoestruturados de carbono como materiais ativos em supercapacitores (KAEMPGEN et al., 2009; WU et al., 2010; LIN et al., 2013). O uso destes compósitos permite que os dispositivos tenham altas capacitâncias, sejam flexíveis e possuam boa ciclabilidade.

Os supercapacitores, em geral, são caracterizados através de curvas de descarga com corrente constante, conhecidas também como carga/descarga galvanostática (FRANCO,

2014). Esta curva permite determinar a Capacitância da célula C , a energia E e a potência P do dispositivo. Tais parâmetros podem ser extraídos das curvas a partir das seguintes equações:

$$C = \frac{I}{\Delta V / \Delta t} \quad \text{Equação 4}$$

$$E = I \int V(t) dt \quad \text{Equação 5}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad \text{Equação 6}$$

Onde ΔV é a diferença de potencial da curva de descarga e Δt o tempo necessário para o dispositivo descarregar.

Quando uma medida de descarga galvanostática é realizada, uma queda ôhmica de potencial pode ser observada. Essa queda de potencial está relacionada com a resistência em série (RES) do dispositivo, que também pode ser determinada através dessa curva usando:

$$RES = \Delta V / 2I \quad \text{Equação 7}$$

onde ΔV é a queda de tensão no início da descarga, e I a corrente de descarga (STOLLER; RUOFF, 2010). Para um supercapacitor, com uma pequena resistência interna (modelado por um circuito RC série), as curvas de carga e descarga apresentam um formato tipo-retangular e são simétricas. Na Figura 4 pode-se observar uma curva característica de carga e descarga galvanostática.

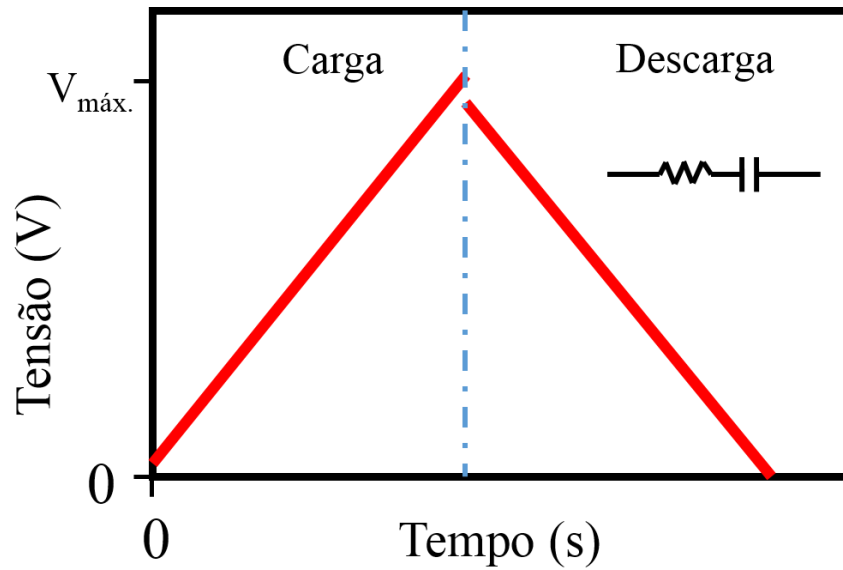


Figura 4. Esboço de uma curva característica para o experimento de carga e descarga com corrente constante (carga/descarga Galvanostática) em um supercapacitor. A queda de potencial devido à RES é mostrada na figura.

Outra técnica muito empregada na caracterização dos supercapacitores é a Voltametria cíclica. A equação para a corrente em um supercapacitor ideal, que não RES), é dada por:

$$i(t) = C \frac{dv}{dt} \quad \text{Equação 8}$$

Onde C é o valor da capacitância e dv/dt é a taxa de varredura, que possui valor constante. A corrente exibirá um valor constante positivo quando dv/dt for positivo (crescimento da tensão), e negativo quando dv/dt for negativo (decréscimo da tensão). Assim, o gráfico de $i \times v$ para um supercapacitor ideal tem um formato retangular, como mostrado no esboço da Figura 5.

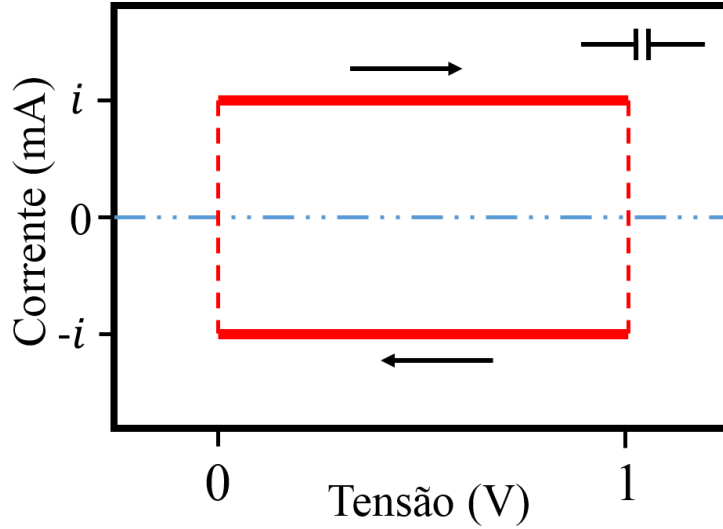


Figura 5. Esboço de uma curva de voltametria cíclica característica para supercapacitor ideal.

Através desse experimento também é possível extrair os valores de C , P e E usando as seguintes equações:

$$C = \frac{1}{\vartheta \Delta V} \int I(V) dV \quad \text{Equação 9}$$

$$P = \int I(V) dV \quad \text{Equação 10}$$

$$E = \frac{\Delta V}{\vartheta} \int I(V) dV \quad \text{Equação 11}$$

Onde ΔV é o intervalo de potencial utilizado, ϑ é a taxa de varredura do potencial e a integral $\int I(V) dV$ pode ser obtida pela relação:

$$\int I(V) dV = \frac{\int |I_{cat}|(V) dV + \int I_{anod}(V) dV}{2} \quad \text{Equação 12}$$

onde $|I_{cat}|$ é o valor absoluto da corrente catódica e I_{anod} é a corrente anódica. Mais detalhes sobre as caracterizações utilizando corrente DC serão dados no Capítulo 6 desta dissertação, onde essas medidas são analisadas em termos de circuito equivalente.

O desempenho dos supercapacitores dependem muito do eletrólito utilizado. O eletrólito é um dos componentes mais importantes no desempenho de um supercapacitor. A

tensão de operação de um de um supercapacitor é dependente da janela de potencial de estabilidade eletroquímica do eletrólito, tendo influência direta na energia e potência do dispositivo. Vários tipos de eletrólitos têm sido desenvolvidos e reportados na literatura. Eles são comumente classificados em dois grandes grupos, os eletrólitos líquidos e os do tipo sólidos/quase-sólidos (gel). Os eletrólitos líquidos podem ainda serem separados em eletrólitos aquosos, orgânicos e líquidos iônicos, enquanto que os eletrólitos sólidos podem ser amplamente divididos em orgânicos e inorgânicos. Cada tipo de eletrólito tem suas próprias vantagens e desvantagens. Geralmente os eletrólitos aquosos não podem ser submetidos a tensões maiores que 1,3 V, devido ao efeito de eletrólise da água, mas possuem alta condutividade. Eletrólitos baseados em materiais orgânicos ou líquidos iônicos possuem um potencial de operação 2,5-2,7 V e 3,5-4,0 V, respectivamente, mas suas condutividades iônicas são baixas (ZHONG et al., 2015).

2.2 Comportamento dos supercapacitores em campos AC (Impedância)⁵

Uma das formas mais utilizadas para caracterizar os fenômenos de interface é a medida da corrente alternada, gerada em resposta a uma tensão alternada aplicada em um eletrodo. Essa resposta, medida através da impedância complexa, possibilita a análise do sistema em termos de circuitos equivalentes. Assim, torna-se possível identificar processos e parâmetros importantes para a compreensão dos fenômenos que regem o funcionamento do dispositivo.

⁵ A partir deste subitem, a base teórica foi adaptada do livro “*Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*” de B. E. Conway, autor referência no tema estudado.

2.2.1. Relações entre corrente e tensão alternada

A tensão alternada com modulação sinusoidal tem uma magnitude variável dependente do tempo $V(t)$ dada por:

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \quad \text{Equação 13}$$

Onde V_0 é a amplitude máxima do sinal de tensão aplicado.

Quando $V(t)$ é aplicado à um resistor R , como esquematizado na Figura 6.a, a corrente resposta I é

$$I = \frac{V(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \sin \omega t \quad \text{Equação 14}$$

A amplitude máxima da corrente será dada por:

$$I_0 = \frac{V_0}{R} \text{ (Lei de Ohm)} \quad \text{Equação 15}$$

De modo que $I(t)$ está em fase com $V(t)$, isto é, I e V estão relacionados da mesma maneira que em uma análise DC.

Na Figura 6.b pode-se ver as relações de I e V como funções de t . O diagrama de fasores correspondente para essa situação, onde V está em fase com I , pode ser visto na Figura 6.c. Nota-se que $V(t)$ e I estão na mesma direção com ângulo definido por ωt .

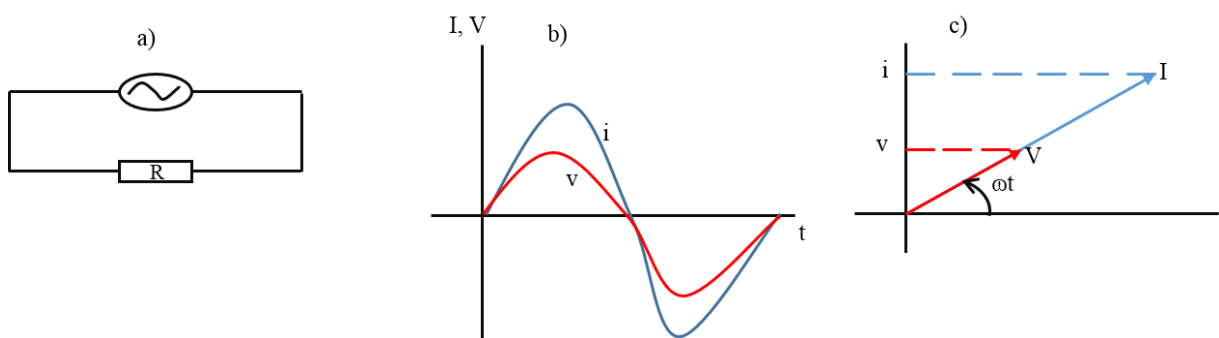


Figura 6. a) Esquema de circuito com um resistor R submetido à uma tensão alternada. b) Esboço gráfico da variação da tensão e corrente alternadas em relação ao tempo. c) Diagrama de fasores para a corrente e tensão alternada.

No caso para uma capacitância C , como representado na Figura 7.a, assim como uma capacitância eletroquímica pura de dupla camada, a carga instantânea q no capacitor é

$$q = CV(t) = CV_0 \text{ sen } \omega t \quad \text{Equação 16}$$

A corrente de carregamento correspondente, isto é, a taxa de passagem de carga q em um tempo t , será

$$I = \frac{dq}{dt} = \omega CV_0 \cos \omega t \quad \text{Equação 17}$$

De outra forma:

$$I(t) = C dV(t)/dt = \omega CV_0 \cos \omega t \quad \text{Equação 18}$$

E a corrente máxima I_{max} (ou corrente de amplitude) é evidente quando:

$$I_{max} = \omega CV_0 \text{ (para } \cos \omega t = 1) \quad \text{Equação 19}$$

Então, se a tensão alternada é uma função de $\text{sen } \omega t$, a corrente correspondente é uma função de $\cos \omega t$. Como $\cos \omega t$ é igual à $\text{sen}(\omega t + \pi/2)$, a corrente $I(t)$ está fora de fase com a tensão $V(t)$ por um ângulo de 90° . Esta relação está ilustrada no diagrama de fasores da Figura 7.c, enquanto a variação de $I(t)$ e $V(t)$ estão representadas na Figura 7.b. O efeito oposto é gerado quando uma tensão alternada é aplicada a uma indutância, L . Então $I(t)$ e $V(t)$ estarão fora de fase por 90° , na direção oposta. Quando há uma combinação de um componente resistivo R e um capacitivo C , então haverá uma diferença de fase dependente do tempo entre os vetores de corrente e tensão.

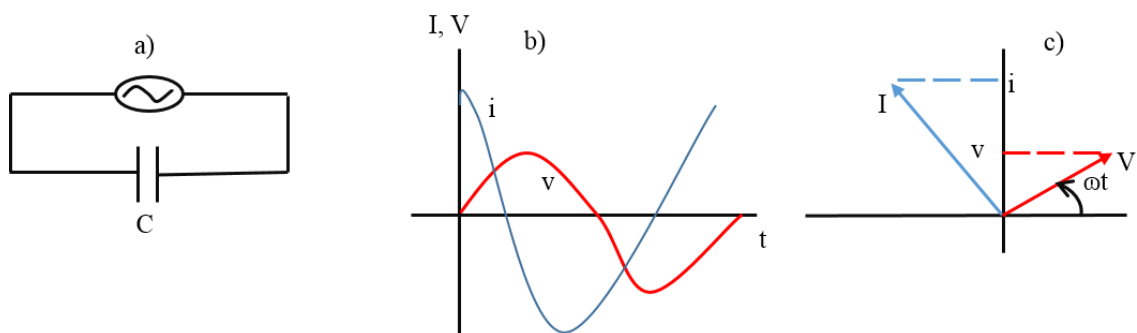


Figura 7. a) Representação de um circuito elétrico contendo um capacitor C submetido a uma tensão alternada. b) Esboço gráfico da variação da corrente e da tensão alternada em relação ao tempo. c) Diagrama de fasores para a corrente e a tensão alternada.

A impedância de um capacitor pode ser expressa como sua resistência equivalente.

Como $I_{max} = \omega CV_0$, e assim podemos reescrever:

$$I_{max} = V_0/(1/\omega C) \quad \text{Equação 20}$$

E definir uma impedância Z_c como $1/\omega C$, também chamada de reatância capacitiva. Como a corrente I está fora de fase com a voltagem V , escrevemos a impedância Z_c como $1/j\omega C$, onde $j = \sqrt{-1}$ ou

$$Z_c = -j/\omega C \quad \text{Equação 21}$$

Que é uma quantidade imaginária. Em comparação, a impedância de um resistor R é simplesmente $Z_R = R$, uma quantidade real.

A análise de circuitos equivalentes mais complexos com componentes C , R , e possivelmente L , envolve a separação matemática das componentes real e imaginária de Z (designada Z' como a parte real e Z'' como a parte imaginária). Formalmente, para qualquer circuito RCL, a impedância pode ser definida como a razão entre a amplitude de tensão e a amplitude de corrente, correspondendo à lei de Ohm: $R=V/I$.

2.2.2. Gráficos de Z' vs Z'' no plano complexo

O uso de gráficos em plano complexo (Nyquist) para representar o comportamento da impedância como uma função da frequência foi anteriormente desenvolvida como uma maneira de tratar sobre relaxação dielétrica e perda dielétrica num artigo clássico publicado por Cole e Cole (COLE; COLE, 1941). O método também é usado para análise de circuitos em engenharia elétrica. Sua aplicação a interfaces eletrodo/solução parece ter sido reportado primeiramente por M e J. Sluyters (SLUYTERS-REHBACH; SLUYTERS, 1964). A matemática de quantidades complexas foi desenvolvida por Gauss no século XIX.

Na representação do plano complexo da impedância de um sistema eletroquímico, o componente imaginário Z'' (geralmente a componente capacitiva), é plotado em função da componente real (ôhmica) em uma faixa de frequência estudada. Para circuitos simples combinando componentes C e R , esses gráficos consistem usualmente de um ou mais

semicírculos no plano complexo, algumas vezes com o centro do semicírculo encontrando-se abaixo do eixo de Z' .

A consistência da análise da impedância de um dado circuito equivalente pode ser usualmente testada aplicando-se ou examinando as chamadas “relações de Kramers-Kronig”. Estas tiveram origens em análises ópticas e absorção dielétrica, sendo a impedância para sistemas eletroquímicos apenas analogias formais.

Para demonstrar como um gráfico semicircular de Z' e Z'' surge, considera-se o circuito equivalente originalmente tratado por Sluyters e Sluyters, representado no esboço da Figura 8:

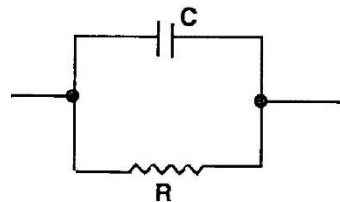


Figura 8. Esquema de um circuito RC em paralelo.

A impedância total Z é uma função da frequência ω . Os componentes da impedância são:

$$Z(C) = -j/\omega C \quad (= Z'') \quad \text{Equação 22}$$

$$Z(R) = R \quad (= Z') \quad \text{Equação 23}$$

Combinando as impedâncias dos dois componentes do circuito em paralelo:

$$1/Z = j\omega C + 1/R \quad \text{Equação 24}$$

$$= (j\omega RC + 1)/R \quad \text{Equação 25}$$

Multiplicando o numerador e denominador da equação por $j\omega RC - 1$ de maneira a separar as componentes real e imaginária da impedância, obtém-se:

$$1/Z = \frac{(j\omega RC + 1)(j\omega RC - 1)}{R(j\omega RC - 1)} \quad \text{Equação 26}$$

$$= -\frac{\omega^2 R^2 C^2 + 1}{R(j\omega RC - 1)} \quad \text{Equação 27}$$

Então:

$$Z = \frac{j\omega R^2 C - R}{-(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} = \frac{j\omega R^2 C}{-(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} - \frac{R}{-(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} \quad \text{Equação 28}$$

O primeiro termo da Equação 28 após a igualdade é identificado como a componente imaginária de Z (denotada por Z'') pois contém j , enquanto o segundo termo é a componente real (denotada Z'). Estes são os dois termos Z' e Z'' representando as componentes real e imaginária de Z que são plotadas uma contra a outra em um plano complexo, ou diagrama de Nyquist, para vários valores de ω .

Na maioria dos sistemas de significância prática, uma resistência em série adicional, R_s , representando a resistência ôhmica do eletrólito e do separador, e qualquer outro tipo de resistência interna dos materiais que compõem o eletrodo, deve ser incluída. Este componente é chamado de resistência equivalente em série (RES) e possui grande importância na caracterização dos supercapacitores.

Agora pode-se demonstrar a forma geométrica do diagrama de Nyquist para o circuito da Figura 8. Para ω em Z' , pode-se escrever:

$$Z' \omega^2 R^2 C^2 + Z' = R \quad \text{Equação 29}$$

Ou seja:

$$\omega^2 = \frac{R - Z'}{Z' R^2 C^2} \quad \text{Equação 30}$$

E também

$$(Z'')^2 = \frac{\omega^2 R^4 C^2}{(\omega^2 R^2 C^2 - 1)^2} \quad \text{Equação 31}$$

$$= \frac{R - Z'}{Z'} R^2 (R/Z')^{-2} \quad \text{Equação 32}$$

$$= (R - Z') Z' \quad \text{Equação 33}$$

Então:

$$(Z'')^2 - RZ' + (Z')^2 = 0 \quad \text{Equação 34}$$

Que pode ser escrita na forma:

$$(Z'')^2 + (Z' - R/2)^2 = (R/2)^2 \quad \text{Equação 35}$$

Vê-se que esta é a equação para um círculo quando Z'' é plotado contra Z' , com o círculo tendo um raio de $R/2$, e dois interceptos no eixo Z' tendo valores de zero e R . A impedância para este caso é então representada por um semicírculo com valores positivos de Z' e negativos para Z'' , como pode ser visto na Figura 9.

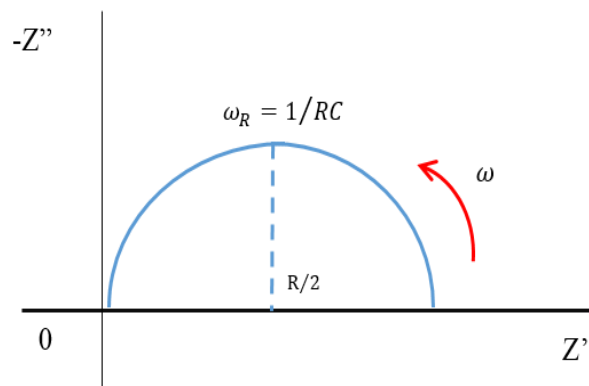


Figura 9. Esboço do gráfico de Nyquist para um circuito RC paralelo.

Considerando um circuito como o esboçado na Figura 10:

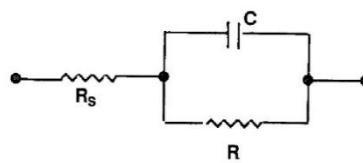


Figura 10. Esboço de um circuito equivalente RC em paralelo contendo uma resistência em série.

Isto é, incluindo a resistência R_s (representando a RES), o semicírculo se torna deslocado ao longo do eixo Z' por um valor igual a R_s . Agora aparecem então dois interceptos no eixo de Z' , ou seja, quando $Z' = R_s$ e $Z' = R_s + R$, como pode ser visto na Figura 11.

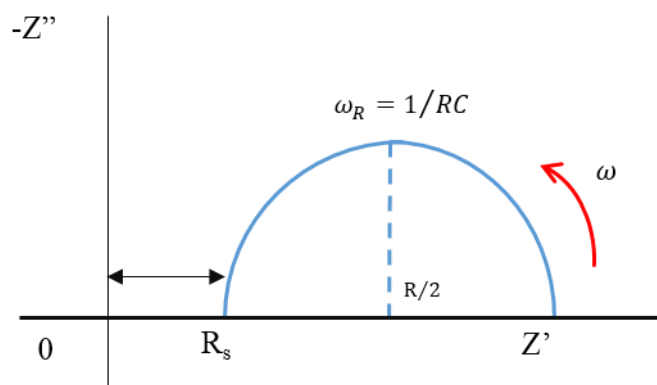


Figura 11. Esboço de um gráfico de Nyquist para um circuito RC em paralelo contendo uma resistência em série.

2.2.3. Difusão em supercapacitores

Com a aplicação de tensão alternada, podem ocorrer mudanças das concentrações de íons reativos na região de fronteira interfacial (camada de difusão de Stern) para condições de baixas concentrações de espécies reativas. Neste caso, a difusão pode ter um papel importante no funcionamento do dispositivo, e é representada pelo “elemento de impedância de Warburg”, denotado pelo símbolo W .

Para uma simples transferência de carga sob o domínio da difusão, o circuito equivalente da Figura 12 representa o comportamento da impedância. Este arranjo de R_F (resistência de transferência de carga farádica⁶) com W , em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica formada entre a interface eletrodo/eletrólito, é chamado de “circuito de Randle”.

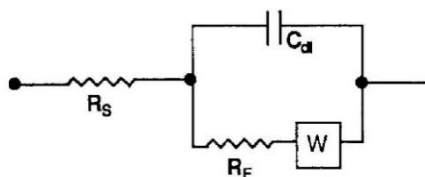


Figura 12. Esboço do circuito de Randle.

⁶ Resistência da transferência de carga na reação que ocorre no eletrodo.

Quando a difusão é um fator limitante na cinética de um eletrodo, a impedância de Warburg (W), representando o comportamento da difusão sob uma tensão alternada, dá origem a uma linha reta com 45° de inclinação no plano complexo. Um esboço do diagrama de Nyquist para um supercapacitor que apresenta efeitos de difusão é apresentado na Figura 13.

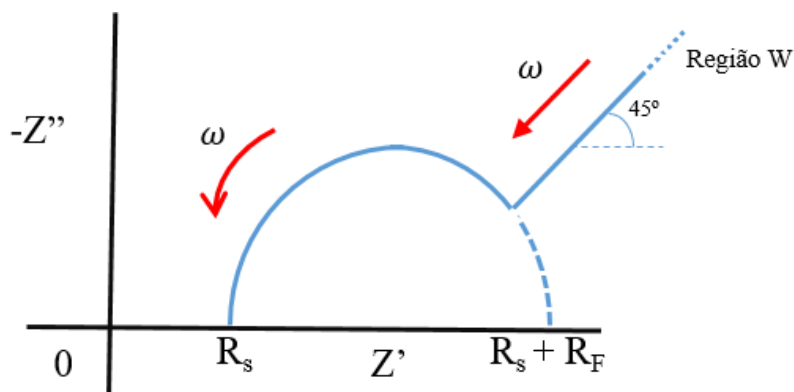


Figura 13. Esboço do diagrama de Nyquist para um supercapacitor que apresenta processos de difusão.

Deve ser notado que o ângulo de fase de 45° pode, também, surgir por razões não-difusionais quando uma rede de elementos RC distribuídos surge em eletrodos porosos. A frequência de resposta é como aquela para uma linha de transmissão que também tem um gráfico linear de Z'' vs. Z' com um ângulo de fase de 45°. Este efeito é experimentalmente observado em alguns supercapacitores com eletrodos porosos baseados em carbono.

2.2.4. Supercapacitores com eletrodos porosos

O uso de eletrodos porosos tem se tornado comum em dispositivos eletroquímicos, especialmente em células de combustível e sistemas de grande área específica para purificação de água. Não demorou para que este conceito fosse aplicado no desenvolvimento de supercapacitores (comumente atribuída a Rightmire (RIGHTMIRE, 1966)) do tipo dupla camada, empregando óxidos como RuO₂ ou polímeros eletroativos como a polianilina e o politiofeno e seus derivados, por exemplo.

Para preparar eletrodos porosos, os materiais utilizados precisam preencher os seguintes requerimentos: (1) volume suficiente para acomodação do eletrólito; (2) facilitar o acesso do eletrólito à área superficial e então maximizar a condutividade da matriz imersa no eletrólito, e (3) otimização para máxima área específica possível para se obter a maior capacitância de dupla camada por centímetro quadrado ou por grama.

Enquanto óbvias vantagens advêm do uso de materiais de grande área específica, como baixa densidade de corrente de operação e altas capacitâncias específicas (g^{-1}), importantes desvantagens surgem do uso dos materiais para eletrodos porosos, e devem ser levadas em conta. São elas: (1) dificuldade do acesso de correntes à elementos internos da superfície da matriz porosa devido à distribuição de resistências ôhmicas associadas com o eletrólito nos poros e (2) a resistência de contato entre as partículas que constituem a matriz porosa. Consequentemente, quando um eletrodo de matriz porosa contendo um eletrólito é submetido a uma corrente de carga, a área do eletrodo disponível não é carregada simultaneamente com uma taxa constante através da matriz.

No caso da matriz sendo submetida a um sinal de tensão alternada, a impedância pode ser tornar muito difícil de ser analisada. Certamente o comportamento observado é muito diferente para um capacitor de eletrodo plano com a mesma área e acessível a um eletrólito com a mesma condutividade.

Enquanto o uso de eletrodos porosos com grande área específica é uma boa escolha para a obtenção de altas densidades de capacitância, e, portanto, alta densidade de energia, este não é o único fator que determina o desempenho característico de um capacitor de dupla camada. Muitos outros fatores entram na otimização dos eletrodos. Dois dos mais importantes são (1) a distribuição e o tamanho dos poros e (2) a acessibilidade do eletrólito à área dos poros distribuídos pelo material.

Muitos modelos têm sido propostos para representar os supercapacitores baseados em eletrodos porosos, através de seu comportamento em campos AC e DC. Os problemas que ocorrem no caso dos supercapacitores se originam da distribuição não-uniforme da corrente primária, aquela determinada por inhomogeneidades da resistência ôhmica da solução ao longo dos canais condutores dos poros e/ou da matriz. Isso leva a uma variação contínua das taxas de relaxação elétrica (recíprocos das constantes de tempo RC) através da matriz, para dentro a partir da interface geométrica do eletrodo em contato com a solução, em direção à distribuição interna da superfície dos poros.

Sendo assim, o circuito equivalente para um sistema real é composto por componentes R, C, e possivelmente indutância L, conectados em série ou em paralelo que reproduzem a resposta de frequência do sistema observado, incluindo o ângulo de fase como função da frequência ω , e as relações entre a impedância real e imaginária. Em casos mais complexos, o circuito equivalente pode não representar de fato a base física do processo ocorrendo no eletrodo, apesar de que para uma reação interfacial no eletrodo, uma componente da capacitância da dupla camada, C_{dl} , realmente fará parte de um circuito equivalente.

Como dito anteriormente, o supercapacitor pode ser modelado como uma rede complexa de circuitos RC como aquela ilustrada na Figura 14 que terá uma distribuição característica de constantes de tempo e, portanto, diferentes tempos de carga e descarga, dependendo dos valores de R e C para cada elemento do circuito. Uma rede como aquela mostrada na Figura 14.a, representa de uma forma generalizada o circuito equivalente de um capacitor de grande área porosa. A frequência de resposta geral se aproxima de uma linha de transmissão que exibe um ângulo de fase de 45° ao longo de uma grande faixa de frequências (vide Figura 14.b), assim como a impedância de Warburg envolvida na difusão de reação farádica. De fato, como mostrado em um trabalho de de Levie (DE LEVIE, 1963), as equações

diferenciais para o comportamento da capacitância em uma rede de linha de transmissão possuem semelhanças matemáticas com as equações para a difusão.

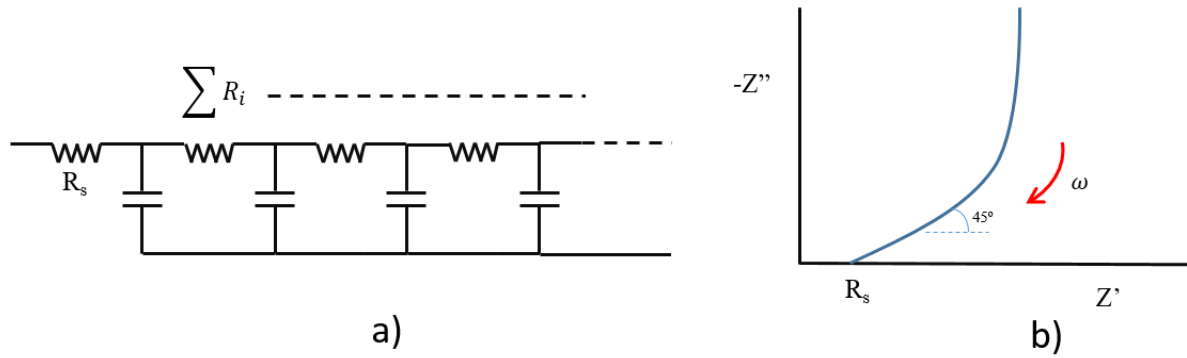


Figura 14. a) Modelo de linha de transmissão para um eletrodo poroso, mostrando uma distribuição de capacitâncias interfaciais e uma distribuição de resistências internas R_i com R_s . b) Esboço de um gráfico de Nyquist para supercapacitores com eletrodo poroso.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados na preparação dos eletrodos/coletores e na produção dos supercapacitores, bem como suas caracterizações. Também serão dadas breves introduções às técnicas de impressão utilizadas.

3.1. Materiais

Os materiais utilizados como substratos no estudo de eletrodos impressos foram papéis do tipo filtro, vegetal e sulfite. Para a composição das tintas impressas, ou seja, dos materiais ativos dos eletrodos, foi utilizado como base o polímero PEDOT: PSS (dispersão aquosa com 1,8 % p. – Sigma Aldrich). Os compósitos produzidos com este polímero levaram os seguintes materiais em suas composições: nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT), material adquirido junto à Sigma-Aldrich; óxido de grafeno reduzido, também adquirido da Sigma-Aldrich; e grafite condutor Aquadag®, da Henkel. Para o eletrólito sólido foi utilizado álcool polivinílico (PVA) hidrolisado (MM = 130000 g/mol - Sigma-Aldrich) como matriz polimérica, e ácido fosfórico (Synth) como fonte iônica.

3.2. Preparação do eletrólito gel e montagem de um supercapacitor padrão

Para se preparar o eletrólito, primeiramente aqueceu-se 40 ml de água ultrapura Milli-Q juntamente com 5 ml de ácido fosfórico. Após o aquecimento, adicionou-se 5 g de PVA à solução. O preparado foi aquecido à 85°C e colocado em um agitador magnético até que se tornasse uma solução transparente e bastante viscosa (gel). Este eletrólito foi usado em ambos supercapacitores apresentados neste trabalho.

Para produzir o supercapacitor padrão, primeiramente espalhou-se manualmente a pasta de grafite Aquadag® sobre duas placas de aço inox. Estes eletrodos foram colocados para secarem em condições ambiente durante duas horas. Logo após, o eletrólito tipo gel foi despejado sobre as áreas das placas cobertas com o grafite. Os eletrodos foram deixados em

condição ambiente por mais doze horas para que o excesso de água evaporasse, e então prensados manualmente face-a-face para formarem o supercapacitor.

3.3. Preparação das tintas poliméricas e impressão dos eletrodos/coletores

Para a impressão dos eletrodos por jato de tinta, usou-se uma impressora comercial desktop HP deskjet 1000 com cabeça térmica, como a ilustrada na Figura 15. A única modificação necessária foi a substituição da tinta preta do cartucho pela tinta de PEDOT:PSS. Os cartuchos foram abertos para a remoção da tinta original e de sua esponja. Eles foram limpos usando detergente não-iônico e água deionizada, e colocados em banho ultrassônico por 20 minutos, antes de receberem a “tinta” polimérica. Como a parte do cartucho responsável pela impressão é metálica e fica exposta ao ar, ela está vulnerável a possíveis oxidações e entupimentos. Para evitar esses problemas, os cartuchos foram guardados em recipiente fechado contendo uma solução de água deionizada, N-metil-pirrolidona (NMP) e álcool 2-propanol. O NMP está presente nas tintas comerciais e evita o entupimento das cabeças de impressão.



Figura 15. Foto de uma impressora HP modelo Deskjet 100

As tintas comerciais de uma impressora jato de tinta com cabeça térmica possuem água em sua composição. Sendo assim, a tinta polimérica utilizada também deve ter como solvente a água. O uso da água se deve alguns fatores, como ajuste da tensão superficial e ponto de ebulição da tinta. O ponto de ebulição é um fator bastante importante neste tipo de

impressora, pois para que ocorra a impressão, a tinta é aquecida muito rapidamente por resistências localizadas na cabeça de impressão do cartucho. Devido a esse aquecimento forma-se uma bolha que, ao expandir expulsa a tinta por pequenos orifícios.

Como o PEDOT:PSS é solúvel em água, ele foi escolhido para servir de base para a tinta polimérica utilizada na impressora jato de tinta. Mas apenas a condição de ser um material solúvel em água não basta para esse tipo de impressão. Fatores como tensão superficial e viscosidade da tinta influenciam muito na obtenção dos filmes impressos. Sendo assim, as tintas foram primeiramente testadas em diferentes proporções até se obterem as melhores composições. Para preparar a tinta, o PEDOT:PSS foi diluído em água e etileno glicol na proporção de 2:1:1 em volume, respectivamente. A solução foi colocada em agitador magnético por cerca de 20 minutos para melhor homogeneização. O etileno glicol, além de dar as características necessárias para a impressão, melhora a condutividade do PEDOT:PSS dopando-o (OUYANG et al., 2004).

Os padrões geométricos dos eletrodos foram desenhados no programa *Microsoft word*, constituindo de quadrados com 9 cm² de área. Cada eletrodo foi impresso cinco vezes na mesma posição para se obter um filme mais homogêneo.

Para produzir os eletrodos impressos por serigrafia, utilizou-se uma tela de Nylon com malha de 60 *meshes* por centímetro contendo os padrões geométricos a serem impressos, como pode ser visto na Figura 16.a. Para fixação da tela e suporte dos substratos, utilizou-se um aparato próprio para a técnica da marca MTI Corporation modelo SCP-2, como ilustrado na Figura 16.b.

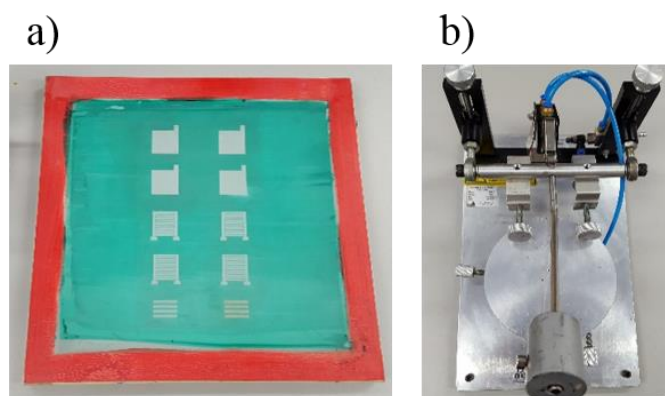


Figura 16. a) Foto da tela para serigrafia utilizada, já com os padrões geométricos revelados. b) Aparato para suporte da tela e do substrato.

Para revelar os padrões geométricos na tela, primeiramente as formas são impressas com tinta preta no papel vegetal (ou em algum outro substrato translúcido) com uma impressora comum. A tela da serigrafia é preparada passando-se uma emulsão fotossensível sobre ela, sendo essa emulsão geralmente formada a partir de uma mistura polimérica (cola branca, por exemplo) com um material fotossensível (dicromato de potássio ou de amônia). O papel vegetal com o padrão a ser impresso é colocado sobre a tela com a emulsão, e o sistema é exposto a uma luz UV. A região da emulsão exposta diretamente à radiação UV entrecruza e enrijece, e o mesmo não acontece com a região coberta pelo padrão em preto do papel vegetal. Ao lavar a tela, a emulsão que não enrijeceu se dissolve, deixando a imagem revelada na tela (PRINTING et al., 2004). Nesta região, a tela fica vazada, possibilitando a passagem da tinta.

As tintas foram preparadas adicionando-se etileno glicol ao PEDOT:PSS, na proporção de 1:2 em volume, respectivamente. Essa solução foi colocada em agitador magnético por 30 minutos, e depois levada a uma estufa aquecida à 120°C por 20 minutos. O aquecimento fez com que boa parte da água contida no PEDOT:PSS evaporasse e a tinta resultante ficasse bastante viscosa, formando uma espécie de “pasta”. Todos esses parâmetros, incluindo as proporções de etileno glicol e PEDOT:PSS, foram obtidos através de experimentações empíricas.

Os compósitos de PEDOT:PSS com os outros materiais baseados em carbono foram utilizados apenas na técnica de serigrafia, pois ao utilizar estes compósitos os cartuchos da impressora entopem facilmente. Abaixo citam-se os métodos de preparação do compósito de PEDOT:PSS com MWNT. Os mesmos processos foram utilizados na preparação dos compósitos para os demais materiais (grafite e óxido de grafeno). Primeiramente preparou-se uma solução de etileno glicol com 1% do detergente não-iônico nionlab® para servir de surfactante. Utilizando-se essa solução, foi preparado uma dispersão com concentração de 15 mg/ml de MWNT (HU et al., 2009), sendo necessário agitação magnética por 2 horas para que a dispersão ficasse homogênea. Preparou-se então a compósito adicionando-se essa dispersão de MWNT em etileno glicol ao PEDOT:PSS, na proporção de 1:2 em volume. O compósito foi levado à estufa por 30 minutos em uma temperatura de 120°C, assim como no processo de preparação da tinta contendo apenas PEDOT:PPS.

A impressão por serigrafia se deu espalhando-se a tinta sobre a tela, com o substrato estando embaixo da parte vazada da tela. A tinta foi espalhada sobre a tela com o auxílio de um rodo, sendo passada três vezes sobre o mesmo local para que o filme impresso ficasse homogêneo. Na Figura 17.a ilustra-se o processo de impressão pelo método de serigrafia, e na Figura 17.b o eletrodo flexível.

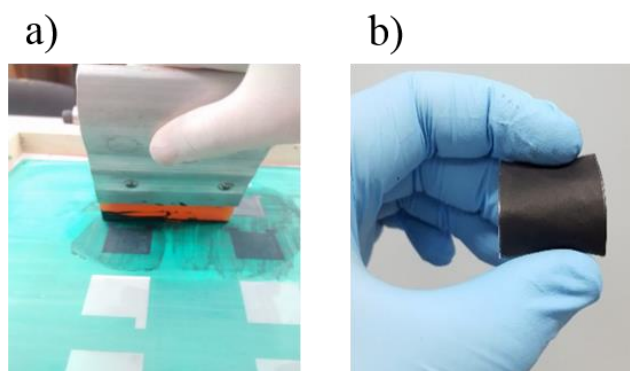


Figura 17. a) Imagem digital do processo de impressão do eletrodo usando serigrafia. b) Imagem digital de um eletrodo impresso flexível.

3.4. Produção dos supercapacitores impressos

O eletrólito tipo gel foi despejado sobre metade do eletrodo impresso e deixado para secar no ar durante 12 horas. Após seco, os eletrodos com eletrólito foram prensados manualmente face-a-face para se obter o supercapacitor. Os dispositivos apresentaram uma espessura fina, como pode ser visto na foto da Figura 18.a. Na Figura 18.b é mostrado uma foto frontal de um supercapacitor montado, destacando-se a área de trabalho do dispositivo onde o eletrólito está presente. Salienta-se que a área sem o eletrólito foi utilizada como contato elétrico. Um esquema é apresentado na Figura 18.c, mostrando as partes constituintes do supercapacitor.

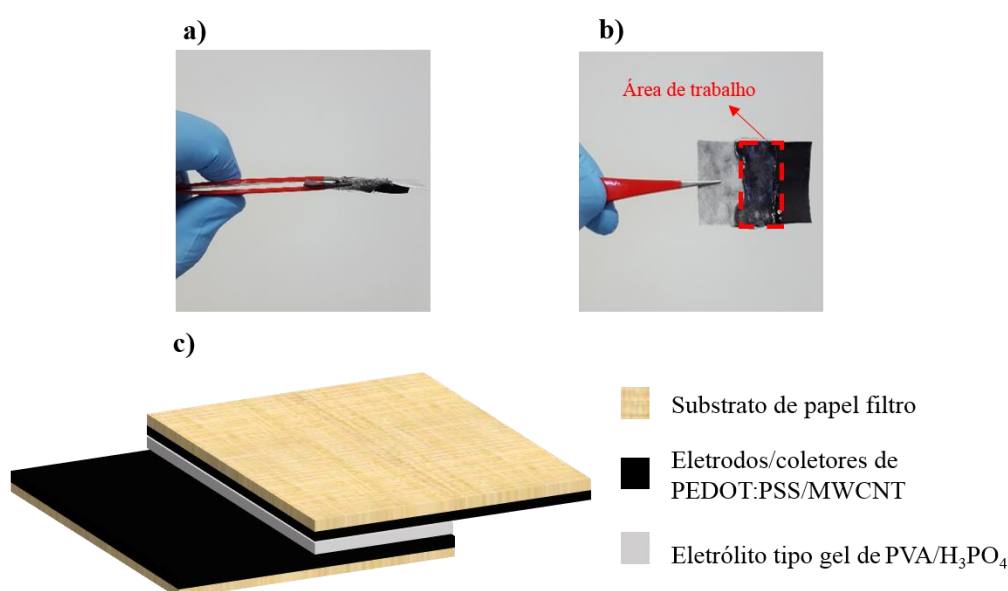


Figura 18. a) Imagem lateral e b) frontal de um supercapacitor impresso, destacando a área de trabalho do dispositivo onde o eletrólito está presente. c) Esquema de um supercapacitor montado destacando-se suas partes constituintes.

3.5. Caracterização física dos eletrodos/coletores e análise do desempenho dos supercapacitores

Os eletrodos impressos foram caracterizados em termos de resistência de folha, usando-se um sistema de quatro pontas montado no laboratório conectado a um eletrômetro Keithley 2460. Um detalhamento da técnica pode ser encontrado em (MORAIS, 2015). Estes valores foram tomados para todos filmes impressos apresentados neste trabalho. Imagens de

microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram realizadas, usando um microscópio Carl Zeiss modelo EVO LS15, com uma tensão de aceleração de 20 kV. Os eletrodos também foram caracterizados através de medidas de espectroscopia de impedância, usando um analisador de impedância Solartron modelo 1260 com interface dielétrica. A faixa de frequência utilizada foi de 1 mHz a 1 Mhz. Os contatos elétricos foram feitos através de ponteiros metálicas que exercem pressão, colocadas no centro dos eletrodos.

O desempenho dos supercapacitores foi analisado por voltametria cíclica (VC) usando uma configuração de dois eletrodos em um eletroímetro Keithley 2460. Nestas medidas foram aplicadas diferentes taxas de varredura, em uma janela de potencial de 0 a 1 V. Além do mais, medidas de carga/descarga com corrente constante (carga/descarga galvanostática) foram realizadas utilizando também um eletroímetro Keithley 2460. O capacitor foi carregado e descarregado com diferentes correntes, até a tensão máxima de 1 V.

Medidas de espectroscopia de impedância (EI) foram realizadas nos supercapacitores usando um analisador de impedância Solartron modelo 1260 com interface dielétrica. A faixa de frequência utilizada foi de 10 mHz a 20 kHz, com um potencial alternado de 100 mV de amplitude. Os espectros de impedância foram analisados em termos de circuito equivalente, usando o *software* ZView®, da empresa Scribners Associates. As análises de circuito equivalente utilizando medidas DC foram realizadas usando o *software* Origin® 9.

4. SUPERCAPACITOR PADRÃO COM ELETRODOS DE GRAFITE AQUADAG® E COLETORES DE AÇO

Neste capítulo apresenta-se o estudo de um supercapacitor usando coletores metálicos e eletrodo de grafite Aquadag®. Com os problemas encontrados na produção dos primeiros dispositivos em papel, se fez necessário esse estudo de um dispositivo padrão para testes de montagem e identificação das características desejáveis em um dispositivo impresso. O grafite Aquadag® foi utilizado devido principalmente ao seu baixo custo, já que vários testes de montagem foram necessários para a obtenção deste dispositivo.

4.1. Espectroscopia de impedância

Mostra-se na Figura 19 um diagrama de Nyquist para o capacitor com eletrodos de grafite Aquadag® e coletores de aço inox. Pode-se perceber o bom comportamento capacitivo do dispositivo em baixas frequências, já que a curva apresenta um alto ângulo de inclinação em relação ao eixo real (Z'). Em comparação, quando se tem uma capacitância pura o espectro de impedância apresenta uma reta paralela ao eixo imaginário (Z'') (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

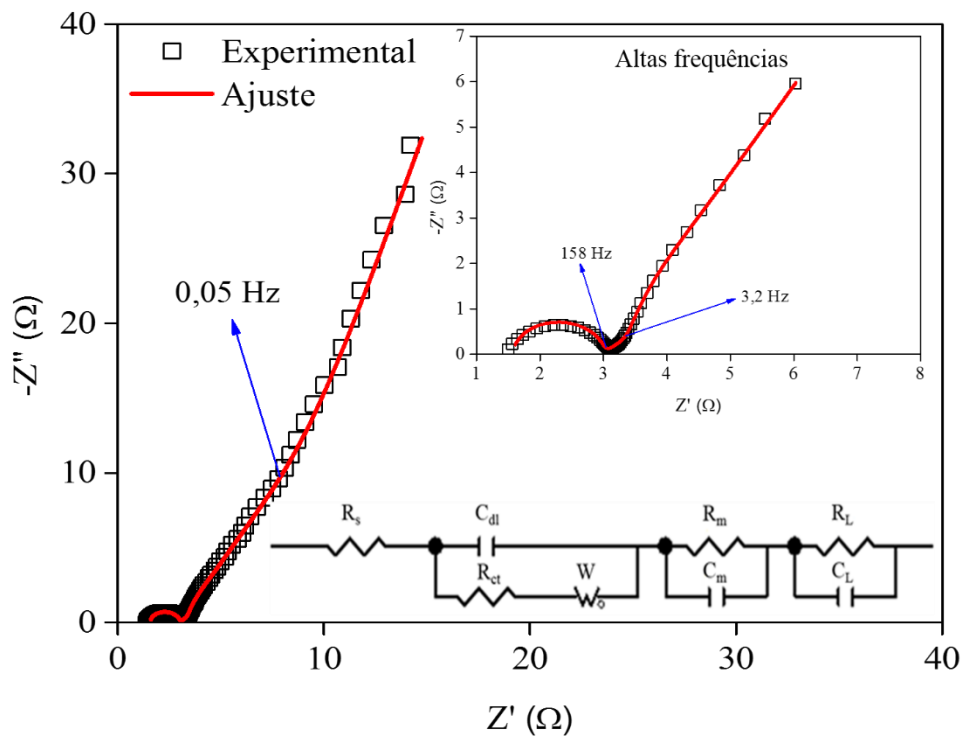


Figura 19. Diagramas de Nyquist para os dados experimentais de impedância (quadrados vazios) e dados obtidos do ajuste (linha sólida) obtidos do circuito equivalente para o supercapacitor padrão com eletrodos de Aquadag®. As inserções na figura mostram o espectro de impedância para a região de altas frequências e o modelo de circuito equivalente utilizado no ajuste.

Os dados obtidos das curvas de impedância foram analisados em termos de circuito equivalente para uma melhor compreensão dos fenômenos que regem o dispositivo. O circuito equivalente obtido foi do tipo $R(C(RW))(RC)(RC)^7$, e é mostrado na inserção da Figura 19. O ajuste apresentou um pequeno valor χ^2 de 10^{-4} , sendo essa função definida como a soma dos quadrados dos resíduos (SARAC et al., 2008). Na Tabela 1 é apresentado os valores dos parâmetros do circuito equivalente exatamente como obtidos no ajuste das curvas. No ponto onde a curva de impedância toca o eixo Z' no lado esquerdo do gráfico, é possível extrair a resistência equivalente em série (RES) do dispositivo (LEWANDOWSKI et al., 2010). Este parâmetro é representado no circuito equivalente por R_s , e o valor encontrado foi de aproximadamente 1,6 Ω. A RES limita a energia máxima liberada por um supercapacitor, como

⁷ Este tipo de nomenclatura indica a posição dos elementos no circuito equivalente.

pode ser deduzido da Equação 3. Alguns fatores podem contribuir para o aumento da RES, como a resistividade elétrica do material usado como eletrodo, e a resistividade iônica através do eletrólito tipo gel (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006) .

Tabela 1. Valores dos parâmetros do circuito equivalente exatamente como obtidos do ajuste

Parâmetro	Valor
R_s	1,577 Ω
R_L	2,445 Ω
R_m	0,92622 Ω
R_{ct}	1,391 Ω
C_L	1,042 F
C_m	0,58219 F
C_{dl}	3,3417E-5 F
W-R	1,165
W-T	0,3004
W-P	0,42101

Observa-se na região de frequências mais altas (20 kHz a 3,2 Hz) um semicírculo acompanhado por uma pequena região linear que faz 45° com o eixo Z' . Ele é modelado através do primeiro ramo do circuito equivalente, que é um circuito de Randle (CONWAY, 1999). O circuito de Randle está relacionado com a transferência de cargas entre a interface eletrodo/eletrólito (CHEN et al., 2010). Porém, devido à natureza da medida e do material utilizado, não se pode afirmar que há reações farádicas acontecendo nos eletrodos. O parâmetro C_{dl} desta parte do circuito representa a capacitância formada pela dupla camada elétrica, onde obteve-se o valor de $C_{dl} = 3,3 \times 10^{-5}$ F. Nestas frequências, o efeito capacitivo não é bem desenvolvido, pois apenas uma pequena quantidade dos íons conseguem seguir o campo alternado (LEI; WILSON; LEKAKOU, 2011). É importante salientar também que, se o material não apresenta uma estrutura muito porosa, a área específica atribuída a esse material também será baixa. Isso resultará em uma menor capacitância de dupla camada. Em paralelo a

essa capacitância tem-se uma resistência R_{ct} , que representa a transferência de cargas entre a interface eletrodo/eletrólito. O valor encontrado de $1,4 \Omega$ para R_{ct} sugere uma boa acessibilidade das cargas à estrutura do eletrodo. O elemento de Warburg (W_o) em série com R_{ct} indica que o fenômeno da difusão de espécies iônicas tem um importante na cinética dos eletrodos na frequência analisada (CONWAY, 1999).

O elemento de Warburg encontrado neste ajuste, chamado de elemento de Warburg de circuito aberto (*Open circuit* – W_o), representa uma camada de difusão com comprimento finito. O fenômeno ocorre quando uma fronteira da camada de difusão impõe uma concentração fixa para as espécies difusivas (RODOLFO; SANTOS, 2007). A equação que define a impedância de W_o é dada por:

$$W_o = \frac{R * coth[(j * T * \omega)^P]}{(j * T * \omega)^P}$$

Onde R relaciona-se com a resistência atribuída à difusão das espécies, P é o expoente que define a inclinação ou achatamento das curvas, e T pode ser definido como a razão entre o comprimento efetivo da camada de difusão (L) e o coeficiente das espécies envolvidas no fenômeno (D). Ou seja, $T = L^2/D$.

Na região de altas-à-médias frequências (3,2 a 0,05 Hz), obteve-se no ajuste um circuito RC paralelo representado por R_m e C_m . Nesta faixa de frequência a capacitância apresenta maior valor, sendo $C_m = 0,6$ F, já que boa parte das cargas conseguem participar do processo de carga/descarga. Provavelmente a difusão ainda tem efeito nesta faixa de frequência, já que região da curva relacionada com R_m e C_m apresenta uma inclinação próxima dos 45° . O último ramo do circuito equivalente, dado pelos parâmetros R_L e C_L , representa o comportamento do dispositivo em baixas frequências (50 a 10 mHz). Obteve-se um alto valor para a capacitância C_L (1 F), já que nesta faixa de frequência os íons têm maior acessibilidade à estrutura dos eletrodos. O valor obtido para a resistência R_L é bastante baixo ($2,4 \Omega$), o que

pode acarretar no curto circuito de C_L . Então, essa alta capacitância não terá a totalidade de seu valor utilizado em aplicações práticas.

Ainda sobre as curvas de impedância, pode-se extrair outra informação chamada de *Knee frequency*, que mostra a máxima frequência em que comportamento capacitivo pode ser mantido. Em outras palavras, a energia armazenada não é totalmente acessível em frequências maiores que a *knee frequency* (ZHANG et al., 2010). Ela é identificada na região da curva de impedância onde os processos de alta frequência começam a ocorrer. Para o supercapacitor estudado neste capítulo, a *knee frequency* está localizada logo após a região de Warburg, sendo uma frequência de 158 Hz (destacada na Figura 19). Este valor é maior do que os encontrados para supercapacitores utilizando carvão ativado como eletrodo (LIU et al., 2008), demonstrando que o grafite Aquadag® é um bom material para ser usado como eletrodo em supercapacitores.

4.2. Voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática

Na Figura 20 apresenta-se as curvas de voltametria cíclica para o supercapacitor montado com taxa de varredura variando de 1 a 10 mV/s. As curvas apresentam um formato quase retangular, e são bastante simétricas. Além do mais, a alta corrente obtida sugere que o material do eletrodo possui uma boa condutividade. Entretanto, é notável que estas formas quase retangulares das curvas tendem diminuir conforme a taxa de varredura se torna mais rápida. Isto está provavelmente relacionado à lenta cinética de carga/descarga, isto é, o rearranjo iônico, entre os eletrodos e o eletrólito tipo gel. (LU et al., 2009). Esse efeito é notado nas medias de impedância, pois o comportamento capacitivo é mais pronunciado em baixas frequências.

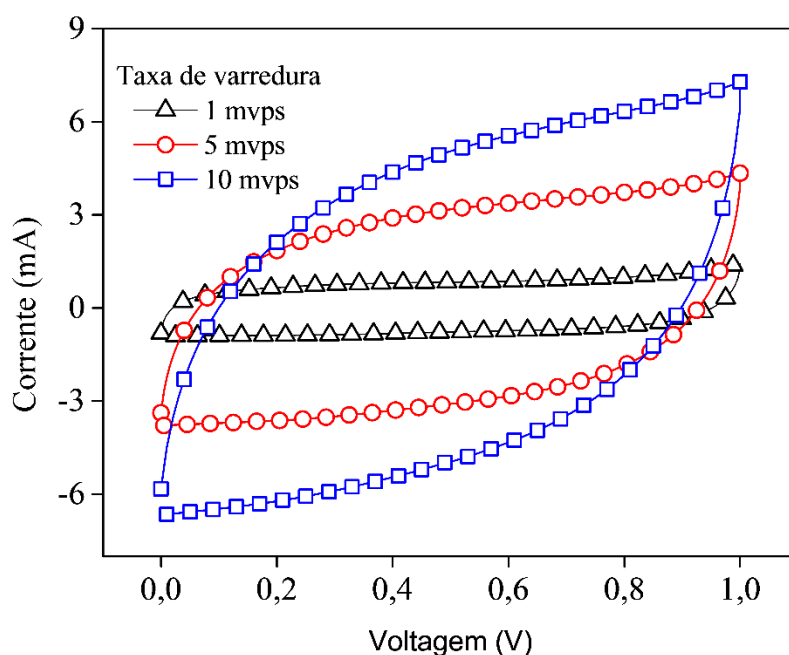


Figura 20. Curvas VC para o supercapacitor com eletrodos de grafite e coletores de aço, com taxas de varredura variando de 1 a 10 mV/s. As medidas foram realizadas em uma configuração de dois eletrodos usando eletrólito tipo gel de PVA/H₃PO₄.

Foram realizadas medidas de carga e descarga galvanostática com diferentes correntes, como mostrado na Figura 21.a. As curvas apresentam formatos quase triangulares características, e com carga e descarga bastante simétricas indicando um bom desempenho do dispositivo. As capacitâncias da célula foram calculadas a partir das curvas de descarga, utilizando a Equação 4. Porém, a capacitância dos supercapacitores é usualmente dada em termos da massa de material ativo do eletrodo, sendo chamada de capacitância específica. A capacitância específica é calculada usando a seguinte equação:

$$C_{SP} = \frac{2C}{m} \quad \text{Equação 36}$$

Onde C é a capacitância da célula e m a massa de material ativo de um único eletrodo. Esse número 2 provém do fato de que apenas metade da tensão medida está aplicada em um eletrodo, quando nas análises é utilizado uma configuração de dois eletrodos. (STOLLER; RUOFF, 2010)

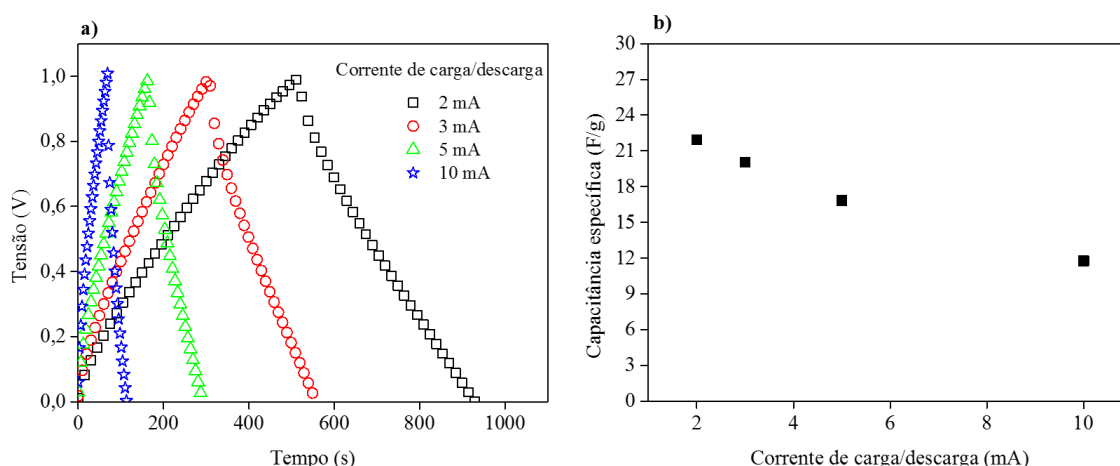


Figura 21. a) Curvas de carga/descarga com corrente constante variando de 2 a 10 mA para o supercapacitor com eletrodos de Aquadag®. b) Variação da capacitância específica em relação à corrente usada na carga/descarga.

Obteve-se uma capacitância máxima de 22 F/g (capacitância de célula de 0,8 F) usando uma corrente de 2 mA, sendo maior que para um supercapacitor contendo grafite nanoestruturado reportado na literatura (GOMIBUCHI et al., 2006). Como pode ser visto na Figura 21.b, a capacitância cai quase pela metade para uma corrente de carga/descarga de 10 mA. Apesar dessa queda ser significativa, o dispositivo é capaz de manter uma boa capacitância para uma corrente bastante alta. Essa queda pode estar relacionada com a velocidade da carga/descarga. Se o processo de carga/descarga for muito rápido, apenas uma parte das cargas participarão destes processos. Esse é o mesmo processo que ocorre em altas frequências nas medidas de impedância, e em altas taxas de varredura nas curvas VC

Além das curvas de impedância, a RES também pode ser extraída das curvas de carga/descarga através da Equação 7. A RES encontrada para o supercapacitor de grafite foi de 5 Ω , valor este que difere um pouco daquele obtido pela curva de impedância (1,6 Ω). Esta diferença pode estar relacionada com a variação da umidade do eletrólito durante as medidas, afetando sua condutividade.

A potência do dispositivo foi calculada através da Equação 3, e o valor encontrado foi dividido pela massa de um eletrodo para se obter a densidade de potência. O valor obtido foi de 334 W/kg. Outro importante parâmetro é a densidade de energia que um supercapacitor pode armazenar. Ela é dada pela Equação 2, sendo que a capacitância deve ser utilizada em termos da capacitância específica, em F/kg. O valor obtido para este parâmetro foi de 3 Wh/kg. Esta densidade de energia é comparável aos valores citados na literatura para supercapacitores de dupla camada (ZHANG et al., 2009).

A ciclabilidade de um supercapacitor é importante, considerando a aplicação prática do dispositivo. Para avaliar a ciclabilidade o dispositivo foi carregado e descarregado cem vezes usando uma corrente constante de 5 mA. A curva de capacitância relativa (C/C_0) em relação ao número de ciclos é mostrada no gráfico da Figura 22. Pode ser observado que o dispositivo mantém 85 % de sua capacidade inicial após cerca de 20 ciclos, e mantém essa capacitância até 100 ciclos de carga/descarga. Supercapacitores com eletrodos de materiais baseados em carbono possuem uma grande vida útil em termos de ciclabilidade de carga/descarga, sendo maiores que para baterias (ZHANG et al., 2009).

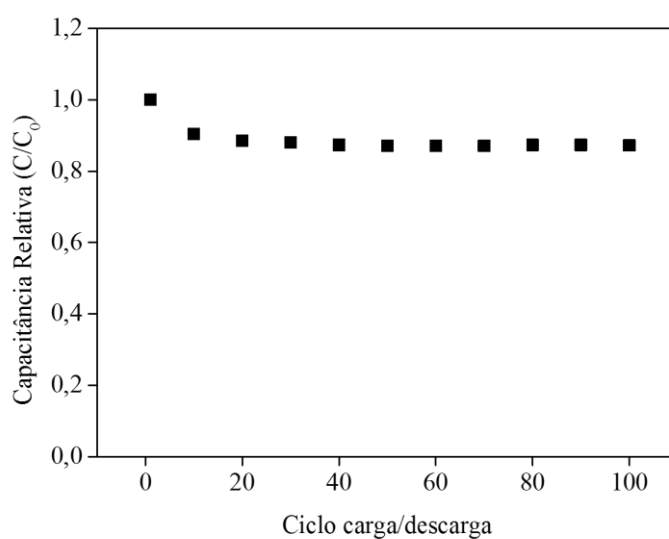


Figura 22. Curva de capacitância relativa em função da ciclabilidade de carga/descarga do supercapacitor. A corrente utilizada foi de 5 mA.

O estudo deste supercapacitor padrão foi de fundamental importância para este trabalho. Vários detalhes do processo de produção e das características dos supercapacitores puderam ser observadas. No processo de produção, percebeu-se que o espalhamento do eletrólito sobre os eletrodos deve ser realizado de tal forma que cubra uniformemente toda a área disponível. Qualquer bolha de ar formada, ou qualquer região sem eletrólito, principalmente nas laterais dos eletrodos, causa mal funcionamento ou curto circuito do dispositivo. Por exemplo, nos primeiros capacitores produzidos, o eletrólito era espalhado usando-se uma seringa. Percebeu-se que com este método as laterais dos eletrodos ficavam expostas, causando o curto circuito do dispositivo. Uma das características do supercapacitor padrão que deve ser mimetizada pelo supercapacitor impresso é a condutividade dos coletores de corrente. Um alto valor de RES limita muito o desempenho do dispositivo. Para isso, os métodos de impressão e as tintas devem fornecer as menores resistividades possível.

5. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE IMPRESSÃO EM DIFERENTES SUBSTRATOS DE PAPEL

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para os eletrodos de PEDOT:PSS impressos em papel sulfite, vegetal e filtro usando as técnicas de impressão por jato de tinta e serigrafia.

5.1. Morfologia dos filmes impressos usando imagens de MEV

As técnicas de impressão utilizadas para preparar os eletrodos influenciam diretamente suas propriedades, além de ditar a rapidez e facilidade com a qual os eletrodos serão produzidos. Três tipos de substratos foram utilizados no trabalho como um todo, e a caracterização morfológica deixa claro como a tinta interage com cada tipo de substrato, devido principalmente as propriedades superficiais de cada um. Na Figura 23 são apresentadas as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das superfícies dos eletrodos impressos nos diferentes tipos de papéis. Cada imagem mostrada possui uma magnificação de 200 vezes.

Primeiramente é possível observar as diferentes morfologias das fibras que compõem cada tipo de papel. O papel vegetal possui uma estrutura mais compacta, e fibras menores, enquanto o papel filtro possui fibras grandes e bastante espaçadas uma em relação as outras.

Utilizando o método jato de tinta, praticamente não é possível observar a região dos substratos onde a tinta de PEDOT:PSS está impressa. Aparentemente, a quantidade de material espalhado é muito pequena, e mesmo imprimindo 5 vezes sobre o mesmo local, o filme impresso não fica tão aparente quanto os filmes impressos por serigrafia.

Com a técnica de serigrafia, uma maior quantidade de material é depositada com apenas uma única impressão. É possível observar o material preenchendo os espaços entre as fibras do papel, formando caminhos que facilitarão a condução através do eletrodo. No papel

sulfite, devido a interações da tinta de PEDOT:PSS com a superfície do papel, observa-se um efeito de sombra relacionado com a malha da tela.

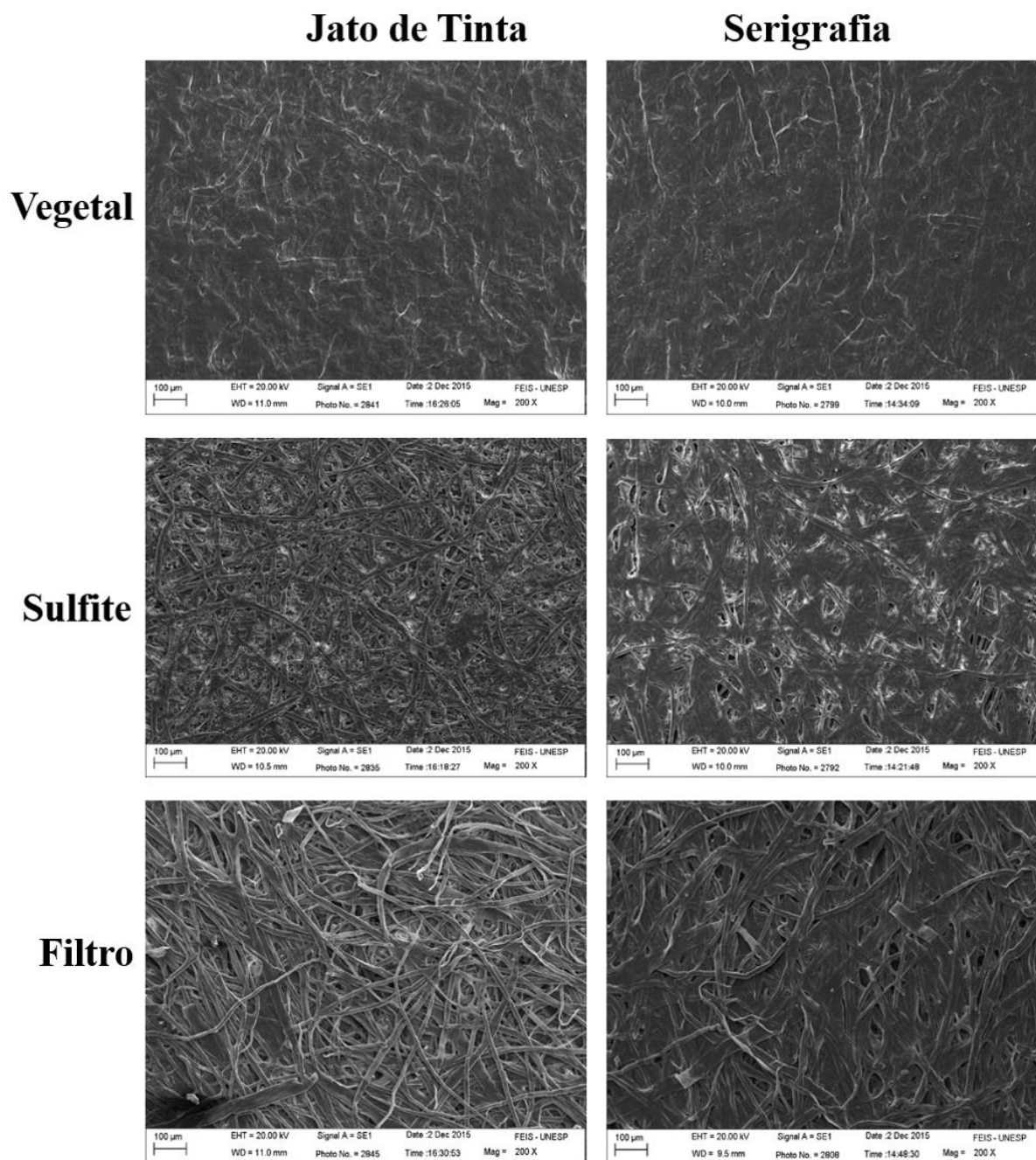


Figura 23. Imagens MEV da superfície dos papéis tipo vegetal, sulfite e filtro com PEDOT:PSS impresso por impressora jato de tinta (coluna esquerda) e por serigrafia (coluna direita).

De um modo geral, percebe-se que a tinta de PEDOT:PSS forma um filme mais homogêneo nos papéis filtro e vegetal. A superfície mais lisa e compacta do papel vegetal deve

contribuir para que a tinta se espalhe de uma maneira mais eficiente; e no papel filtro, as características de suas fibras facilitam a adsorção/absorção dos materiais. O papel sulfite, entretanto, não adsorveu muito bem a tinta de PEDOT:PSS. Esse tipo de papel não é formado somente por fibras de celulose, como ocorre com o papel filtro. Outros materiais são misturados em sua composição, principalmente como enchimentos, como é o caso da calcita (carbonato de cálcio) (VIESTURS et al., 1999).

Na Figura 24 tem-se uma imagem de MEV para o papel sulfite, com uma magnificação de 1000 vezes. Entre as fibras de celulose que compõem o papel, é possível ver pequenos pontos brancos, que são cargas utilizadas na produção dos papéis. Elas devem alterar a capacidade de adsorção das fibras de celulose, fazendo então com que a tinta de PEDOT:PSS não forme um filme homogêneo sobre sua superfície.

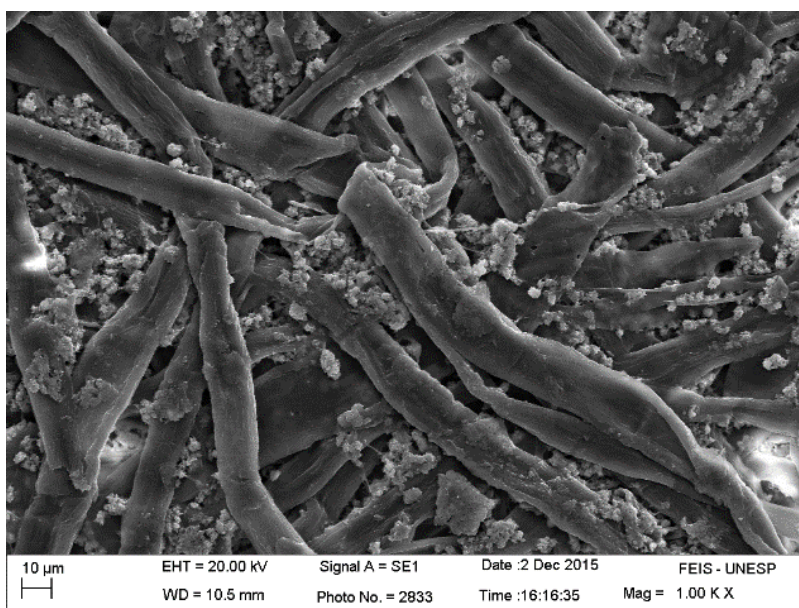


Figura 24. Imagem MEV de um papel do tipo sulfite com magnificação de 1000 vezes.

5.2. Caracterização elétrica

Uma técnica muito utilizada na caracterização de filmes, inclusive filmes finos, de materiais condutores ou semicondutores é a resistência de folha (RUNYAN; SHAFFNER, 1998; JÖNSSON et al., 2003). Com essa técnica mede-se a condutividade do filme ao longo do

plano da folha, ou seja, da superfície do filme. Como os eletrodos utilizados neste trabalho servirão também como coletores de corrente, é de suma importância compreender como as cargas serão transportadas de uma extremidade à outra do filme. E, também, avaliar quais métodos e materiais que possibilitam maior facilidade no transporte dessas cargas.

Na Figura 25 tem-se os valores da resistência de folha dos filmes de PEDOT:PSS impressos em papel filtro, vegetal e sulfite utilizando as técnicas de impressão jato de tinta e serigrafia. Tais valores foram separados em dois diferentes gráficos de barra, pois a diferença na ordem de grandeza da resistência de folha para cada técnica foi muito grande.

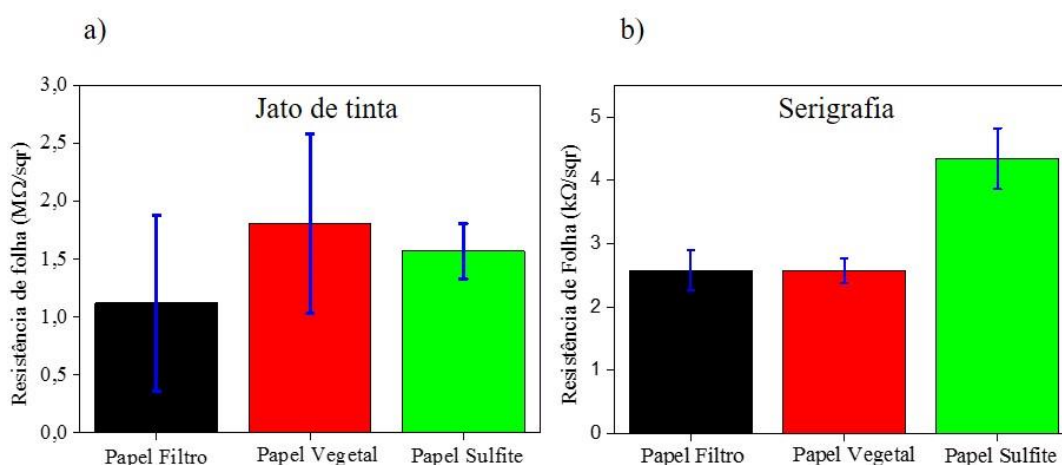


Figura 25. Valores de resistência de folha para eletrodos impressos por a) jato de tinta e b) serigrafia em diferentes tipos de papéis.

Não há diferença entre as resistências média de folha para os substratos de papel testados com a impressão jato de tinta, como pode ser observado na Figura 25.a. Além do mais, o altíssimo valor da resistência de folha significa que provavelmente a tinta impressa não formou um filme contínuo. Ou seja, as gotículas ejetadas pelo cartucho de impressão não formaram caminhos de condução, não há a percolação do filme. Em um trabalho submetido para avaliação/publicação recentemente, mostra-se que como o filme impresso por jato de tinta é muito fino, a rugosidade dos papéis diminui muito sua condutividade.

As resistências de folha para o filme depositado sobre papéis através da técnica de serigrafia apresentaram menores valores que para a técnica jato de tinta, como pode ser visto na Figura 25.b. Os papéis filtro e vegetal apresentaram os menores valores de resistência de folha, sendo eles aproximadamente $2,6 \text{ k}\Omega/\text{sqr}^8$. O fato de o papel sulfite apresentar os maiores valores de resistência de folha está relacionado com a morfologia vista anteriormente. Como a tinta de PEDOT:PSS não adsorve de maneira homogênea no papel sulfite, a percolação não é tão eficiente quanto para os outros papéis. Outro fato importante a ser observado nesta análise é que há uma pequena variabilidade nos valores, evidenciando a reprodutibilidade dos filmes impressos por esta técnica.

Medidas de espectroscopia de impedância também foram realizadas nos filmes impressos. A Figura 26 apresenta o diagrama de Bode para os filmes de PEDOT:PSS obtidos por impressão jato de tinta nos diferentes tipos de papel utilizado na trabalho. Tem-se neste gráfico os valores de impedância real representados por símbolos cheios ($Z' = \blacksquare$), enquanto que os valores para o módulo da impedância imaginária estão representados por símbolos vazios ($Z'' = \square$).

⁸ sqr- abreviação de quadrado, em inglês

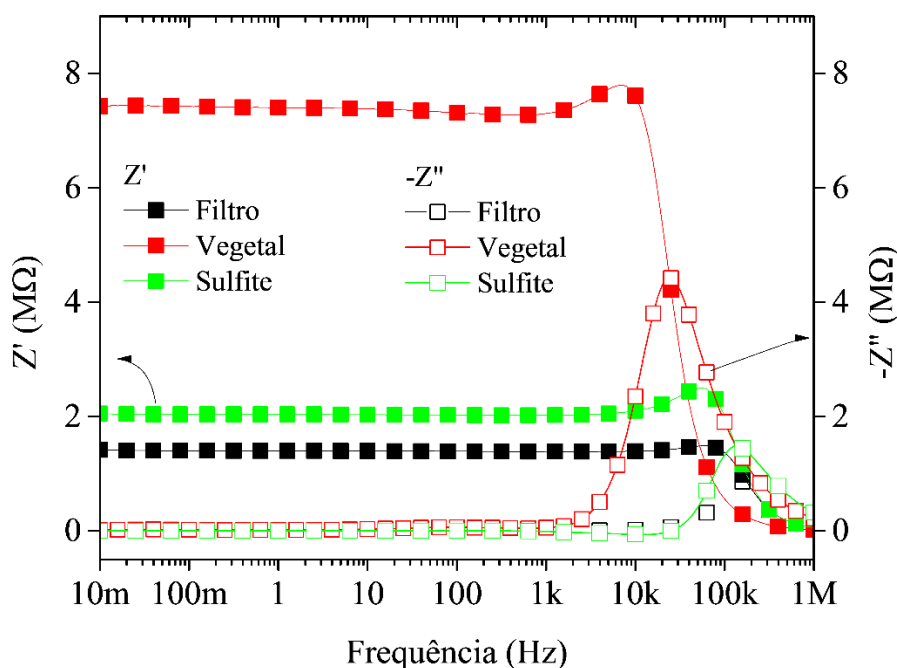


Figura 26. Diagrama de Bode para os filmes de PEDOT:PSS impressos por jato de tinta em diferentes tipos de papéis.

No diagrama da Figura 26 pode-se ver que os eletrodos se comportam como um condutor que possui alta resistência até a frequência de aproximadamente 1 kHz. Este fato é evidenciado pelo comportamento linear da impedância real ao longo da faixa de frequência, e pelo valor praticamente nulo da impedância imaginária. Porém, após a frequência de 1 kHz, os eletrodos impressos em diferentes papéis apresentam picos de relaxação, como nos materiais dielétricos (KAO, 2004). Mas este efeito se deve principalmente a capacitâncias parasitas, pois na frequência onde ocorrem as transições encontra-se uma capacitância de 100 pF, podendo advir do sistema de medidas, incluindo as capacitâncias dos cabos. Este comportamento não deve afetar o desempenho e a análise de supercapacitores, se utilizados abaixo dessa frequência de 1 kHz. Mas, como os valores de impedância são muito altos, a utilização desses eletrodos para a produção de dispositivos se torna inviável.

Medidas de impedância também foram realizadas nas superfícies dos filmes de PEDOT:PSS impressos utilizando a técnica de serigrafia. Pode-se observar no gráfico da Figura

27 que, para todos os tipos de papéis e para a faixa de frequência utilizada, os filmes impressos se comportam como materiais condutores. Os valores da impedância real foram constantes ao longo da faixa de frequência e a impedância imaginária foi praticamente nula. Essas medidas apresentam relação direta com as análises de resistência de folha apresentadas na Figura 25.b, onde os valores obtidos para os papéis filtro e vegetal foram menores.

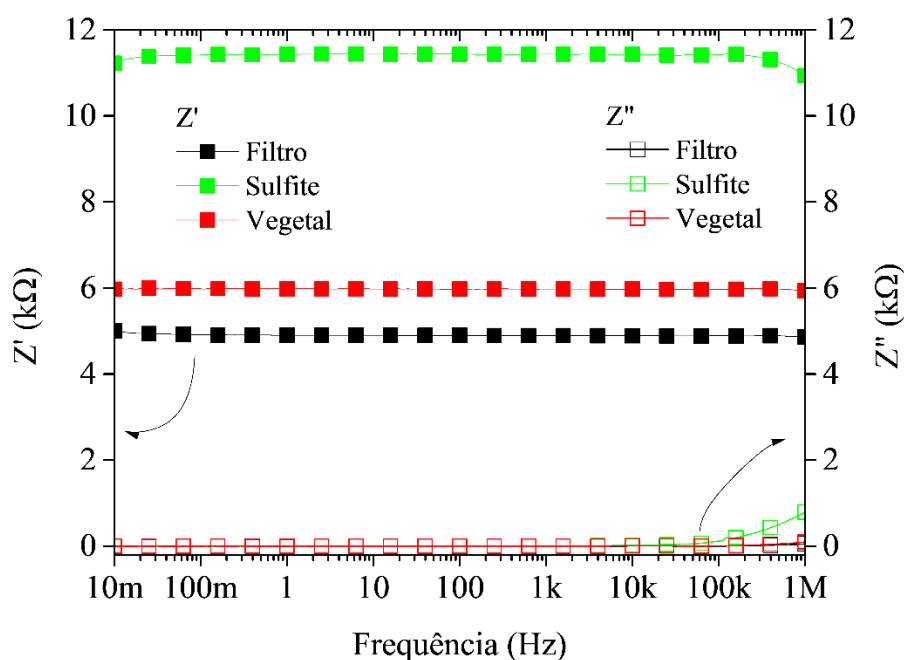


Figura 27. Diagrama de Bode para os filmes de PEDOT:PSS impressos em diferentes tipos de papéis por serigrafia.

Dentre as análises apresentadas neste capítulo, os resultados obtidos para a impressão dos filmes utilizando a serigrafia se apresentaram mais promissores para a produção dos eletrodos. Além de baixos valores de impedância e resistência de folha conseguidos com a técnica, a rapidez no preparo dos eletrodos e a simples manutenção do equipamento fizeram com que a técnica fosse adotada nas etapas seguintes do trabalho. Fica a ressalva de que, como é o mesmo material utilizado nas duas técnicas, resultados parecidos poderiam ser obtidos após muitas impressões sucessivas utilizando jato de tinta. Porém, tal processo seria demasiado demorado, e a produção dos dispositivos se tornaria dificultosa.

6. ESTUDO DOS ELETRODOS/COLETORES IMPRESSOS BASEADOS EM COMPÓSITOS DE PEDOT:PSS

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises elétricas de resistência de folha e espectroscopia de impedância para as compósitos de PEDOT:PSS contendo grafeno, grafite ou nanotubos de carbono. Todos os eletrodos foram preparados utilizando a técnica de serigrafia, e os substratos utilizados também foram os papéis sulfite, filtro e vegetal.

6.1. Estudo das compósitos de PEDOT:PSS visando ele eletrodos/coletores

Na Figura 28 tem-se os resultados de resistência de folha dispostos em um gráfico de barras comparando os diferentes compósitos baseados em PEDOT:PSS e os respectivos substratos utilizados. Os valores obtidos para os compósitos contendo grafeno e grafite variaram de 2 a 4,5 k Ω /sqr, reproduzindo praticamente os mesmos resultados que para o PEDOT:PSS puro, mostrado no capítulo anterior. Outra observação importante é que esses valores são iguais para o filme contendo apenas PEDOT:PSS mostrado no gráfico da Figura 25.b. Então, a adição de grafite e grafeno (óxido de grafeno reduzido) à tinta de PEDOT:PSS não consegue diminuir a resistividade do filme impresso. Porém, a adição de nanotubos de carbono fez com que a resistência de folha dos filmes diminuísse de forma expressiva, atingindo o valor mínimo de $(5,9 \pm 0,7) \times 10^2 \Omega/\text{sqr}$ para os papéis vegetal e filtro. Estes valores se aproximam de alguns encontrados na literatura para filmes impressos (MUSTONEN et al., 2007; FISCHER et al., 2011)

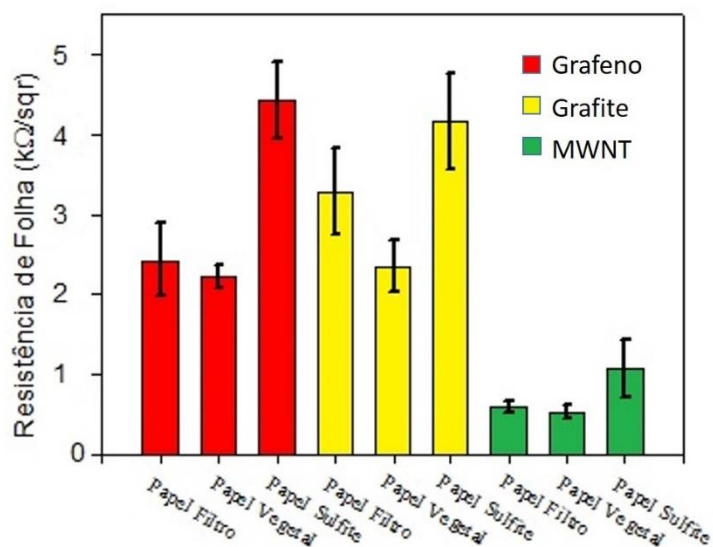


Figura 28. Valores de resistência de folha para os diferentes compósitos baseados em PEDOT:PSS.

Observa-se no gráfico da Figura 28 que para todos os filmes baseados em compósitos as resistências de folha são maiores no papel sulfite, assim como para os filmes baseados apenas em PEDOT:PSS. Provavelmente esse efeito também está relacionado com o problema da má adsorção da tinta pelo papel sulfite. De um modo geral, os valores de resistência de folha seguem o mesmo padrão daqueles apresentados na Figura 25.b, sendo maiores para o papel sulfite e menores para o papéis vegetal e filtro. Então, tem-se que a adição desses materiais baseados em carbono à tinta de PEDOT:PSS não devem alterar as propriedades de tensão superficial das tintas base.

Medidas de espectroscopia de impedância também foram realizadas nas superfícies dos filmes baseados em compósitos. Na Figura 29 apresenta-se o diagrama de Bode para os diferentes compósitos impressos por serigrafia nos papéis filtro, sulfite e vegetal.

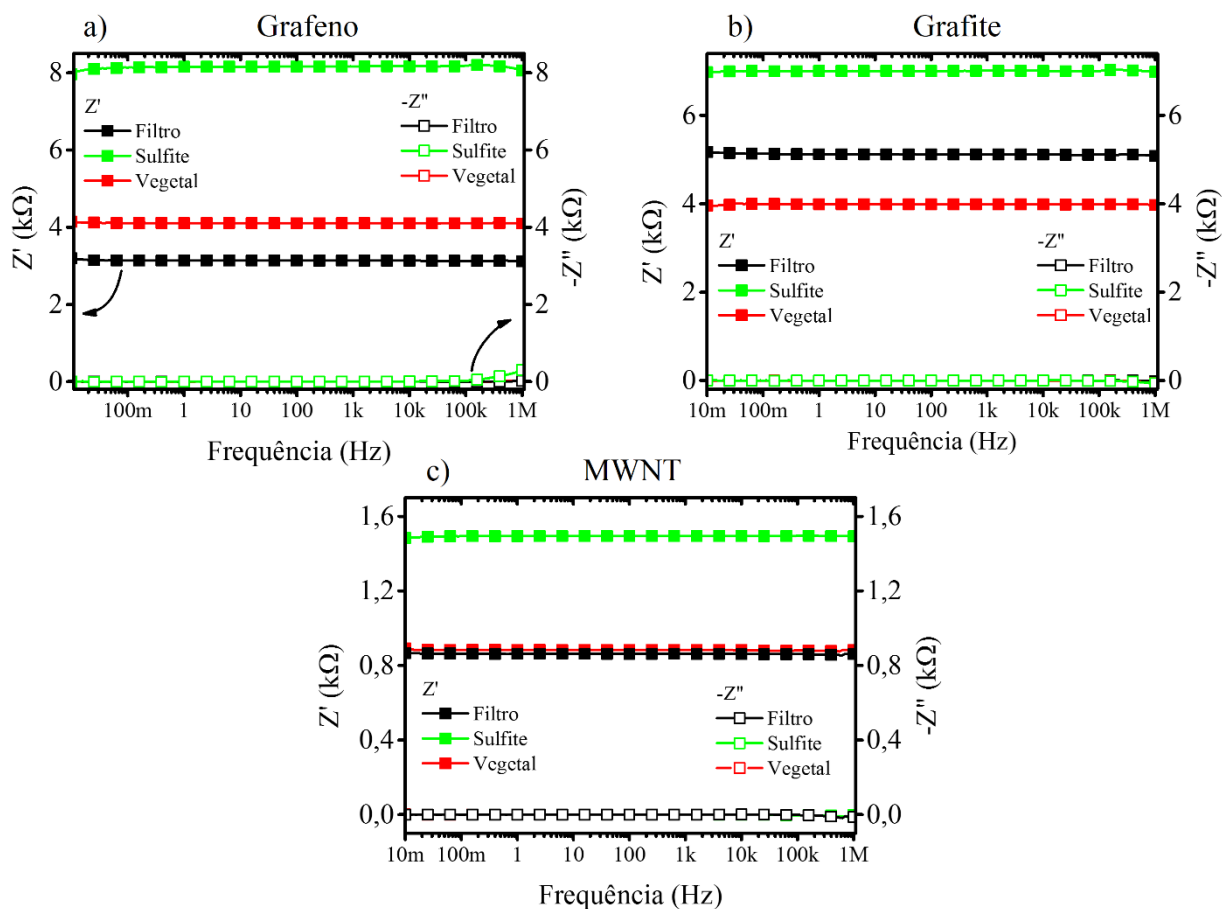


Figura 29. Diagramas de Bode para os filmes baseados em compósitos de a) grafeno, b) grafite e c) nanotubos de carbono de parede múltipla, impressos sobre papel sulfite, filtro e vegetal.

Seguindo os resultados para as resistências de folha, tem-se que os filmes produzidos com compósitos de PEDOT:PSS com MWNT apresentam os menores valores de impedância real (800 Ω). Além de facilitarem o transporte de cargas através de sua superfície até o contato elétrico, os MWNT possuem estruturas porosas com grandes áreas específicas, facilitando o acesso dos íons do eletrólito ao material e consequentemente aumentando a capacitância do dispositivo (FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001).

6.2. Efeito da variação no número de impressões

Alguns problemas surgiram na produção dos primeiros dispositivos impressos. Os resultados preliminares podem ser consultados no Apêndice I. A RES obtida foi muito alta, afetando o desempenho dos capacitores. O valor da RES poderia ser minimizado com eletrodos/coletores mais condutores, e uma forma de obter isso seria a impressão sucessiva de

várias camadas de material. Porém, a tinta utilizada demorava cerca de uma semana para secar em condições ambiente, devido principalmente ao etileno glicol em sua composição. Então, a composição da tinta (compósito) de PEDOT:PSS contendo MWNT teve que ser mudada para uma sem etileno glicol. O novo compósito foi baseado em um trabalho reportado na literatura por (YUN et al., 2011). Esta nova tinta foi preparada adicionando-se 10 ml de PEDOT:PSS em 10 ml de água ultrapura Milli-Q. Nesta solução, adicionou-se 300 mg de MWNT, e depois o preparado foi levado a um banho ultrassônico por duas horas. A dispersão obtida foi deixada em um forno aquecido à 120°C durante 20 minutos. Esta nova tinta ficou visualmente menos viscosa que a tinta contendo etileno glicol. Salienta-se que o tempo de secagem entre as camadas impressas caiu para duas horas.

No estudo da variação no número de impressões utilizou-se apenas o papel filtro como substrato. Os resultados preliminares apresentados no Apêndice I mostraram melhores valores de RES e capacitância usando este tipo de papel. Apresenta-se na Figura 30.a o gráfico de resistência de folha dos eletrodos em função do número de impressões (NI). A resistência de folha apresenta um alto valor de $(2,7 \pm 0,7) \times 10^2 \Omega/\text{sqr.}$ para uma única impressão. Mesmo assim, esse valor é menor do que o obtido para a tinta contendo etileno glicol. Isso se deve principalmente ao fato de que a porcentagem em massa de MWNT é maior nesta nova tinta. Após cinco impressões, este valor cai para $(17 \pm 3) \Omega/\text{sq.}$ Os desvios não variam em termos de porcentagem, e seguem a ordem de magnitude dos valores médios obtidos. Estes tipos de erros são esperados para um filme impresso manualmente, porque algumas variáveis não são bem controladas, como a velocidade de impressão e a pressão aplicada ao rodo.

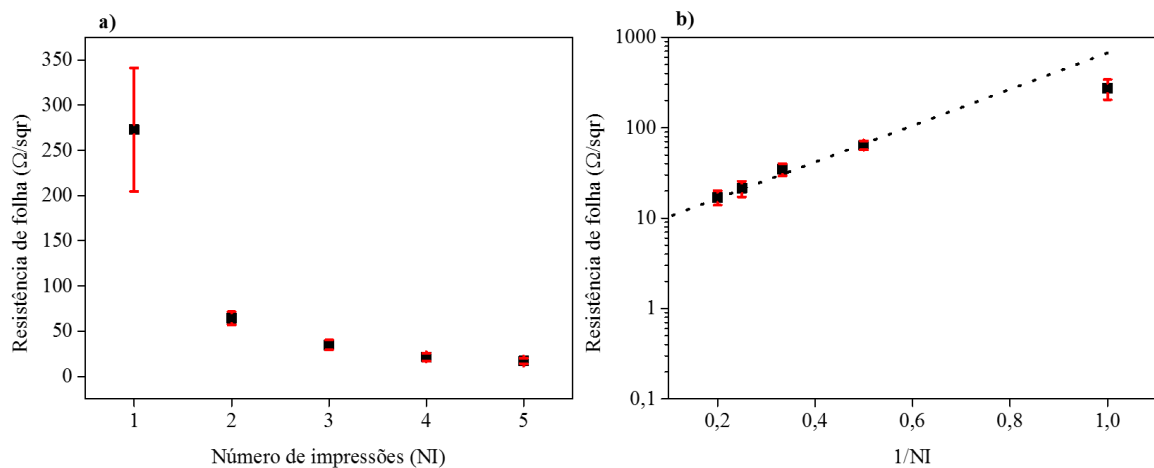


Figura 30. a) Resistência de folha em função da do número de impressões (NI) de camadas de PEDOT:PSS/MWNT sobre papel. b) Logarítmico da resistência folha em função do recíproco de NI.

Como visto, o valor da resistência de folha tende a diminuir com o aumento de NI. Supondo que cada impressão do material condutor constituísse uma camada homogênea, com mesma espessura, poderíamos escrever que a resistência de folha (R_f) seria inversamente proporcional ao número de impressões, como pode ser visto na Equação 37.

$$R_f \propto \frac{1}{NI} \quad \text{Equação 37}$$

Então, seria esperado que a resistência de folha tendesse a zero quando NI tendesse a infinito. Na Figura 30.b mostra-se o logarítmico da resistência folha em função do recíproco de NI. Neste gráfico encontramos que para NI elevados a resistência de superfície tende para o valor constante de 10 Ω/sqr . Estes resultados indicam que a resistividade muda a cada camada de forma não homogênea. A primeira camada de material apresenta um efeito muito pronunciado da superfície do substrato. Como a superfície encontra-se toda exposta, mais material deve adsorver durante a primeira impressão que nas demais. Porém, a rugosidade associada com a não-uniformidade desta primeira camada de material faz com que sua resistividade seja maior. As diferenças no recobrimento da superfície com a variação do NI podem ser vistas nas imagens MEV da Figura 31.

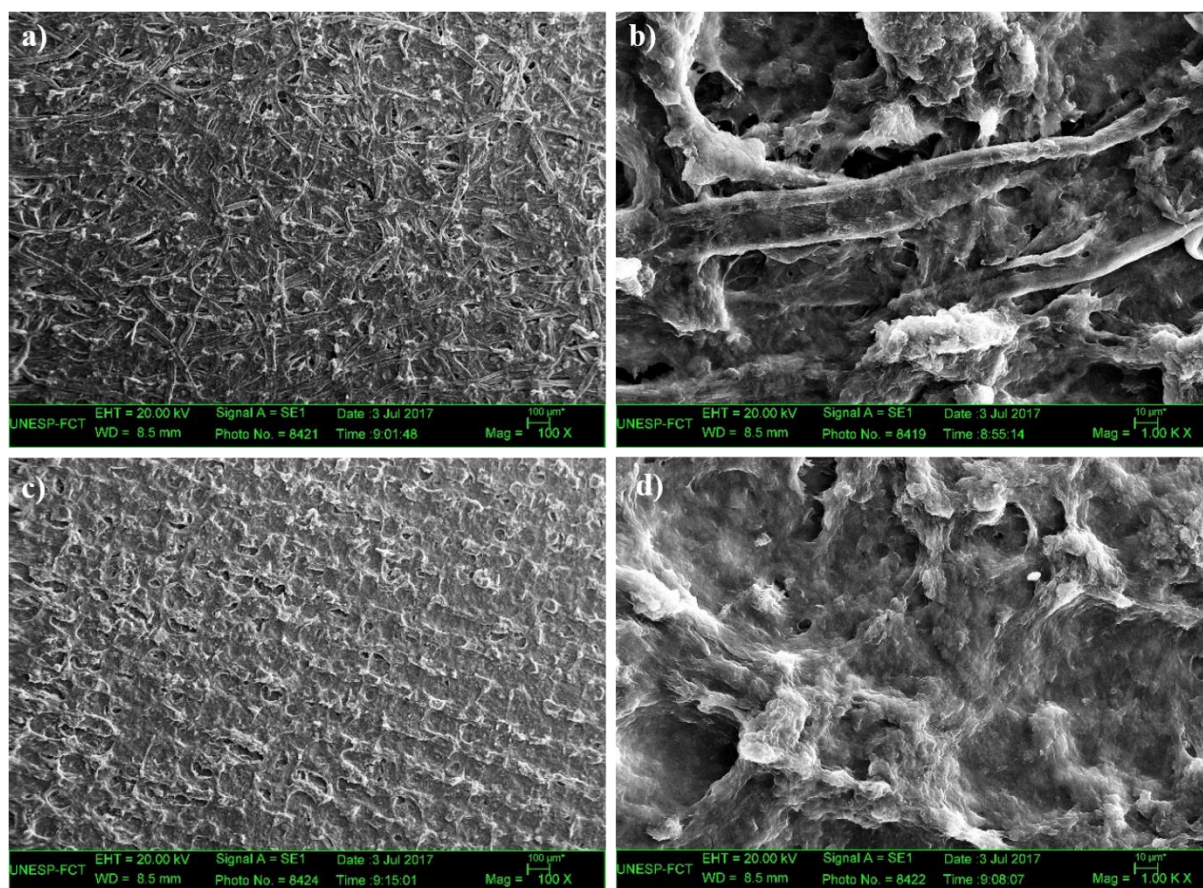


Figura 31. Imagens MEV das superfícies dos eletrodos para o número de impressões (NI) iguais a a), b) 1 e c), d) 5. As imagens do lado esquerdo apresentam uma magnificação de 100 vezes, e do lado direito 1000 vezes.

As Figuras 31.a e 31.c apresentam imagens MEV com magnificação de 100 vezes para NI igual 1 e 5, respectivamente. Como visto, com apenas uma única impressão as fibras do papel são bastante aparentes, enquanto que elas quase não aparecem para NI igual a 5. As regiões brancas em ambas imagens são devidas ao efeito de sombra formados pela tela de serigrafia, como já visto nos estudos anteriores. Até mesmo para um alto número de impressões este efeito aparece, sendo característico da técnica de serigrafia (PARDO; JABBOUR, 2000). As Figuras 31.b e 31.d também mostram imagens MEV para NI igual a 1 e 5, mas com magnificação de 1000 vezes. Pode ser visto na Figura 31.b que há uma pequena quantidade de material (tinta de PEDOT:PSS/MWNT) entre as fibras para NI = 1. Também é possível encontrar alguns buracos sem a tinta. Esses buracos contribuem para o alto valor da resistência de folha mostrado anteriormente, pois eles diminuem os caminhos de condução no eletrodo.

Entretanto, para $NI = 5$ os buracos estão cheios com a tinta. Além do mais, as fibras do papel aparecem quase que completamente cobertas pela tinta, como pode ser visto na Figura 31.d. Isto permite uma melhor condutividade através da superfície dos eletrodos. Para produzir o supercapacitor impresso, utilizou-se os eletrodos com $NI = 5$. Esta resistência de folha dos eletrodos/coletores afetará a RES do dispositivo. O número de impressões não foi aumentado além de 5 para evitar o desperdício de material, e garantir a praticidade da produção dos eletrodos, já que o valor de resistência de folha se torna praticamente constante após cinco impressões.

7.SUPERCAPACITOR BASEADO EM PEDOT:PSS IMPRESSO EM PAPEL

Neste capítulo apresenta-se o estudo de um supercapacitor impresso em papel por serigrafia usando tintas de PEDOT:PSS/MWNT atuando como eletrodos e coletores de corrente.

7.1. Espectroscopia de impedância

Na Figura 32 pode ser visto o gráfico de Nyquist para as medidas de impedância realizadas em um supercapacitor montado como descrito na seção 3.4. A linha reta com inclinação próxima de 90° apresentada pelo espectro de impedância, à baixas frequências, revela o comportamento capacitivo do supercapacitor impresso. O efeito capacitivo também pode ser notado pelo fato de que o valor da parte imaginária da impedância ($-Z''$), que está relacionado com a capacitância, é maior que a parte real (Z') em baixas frequências (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

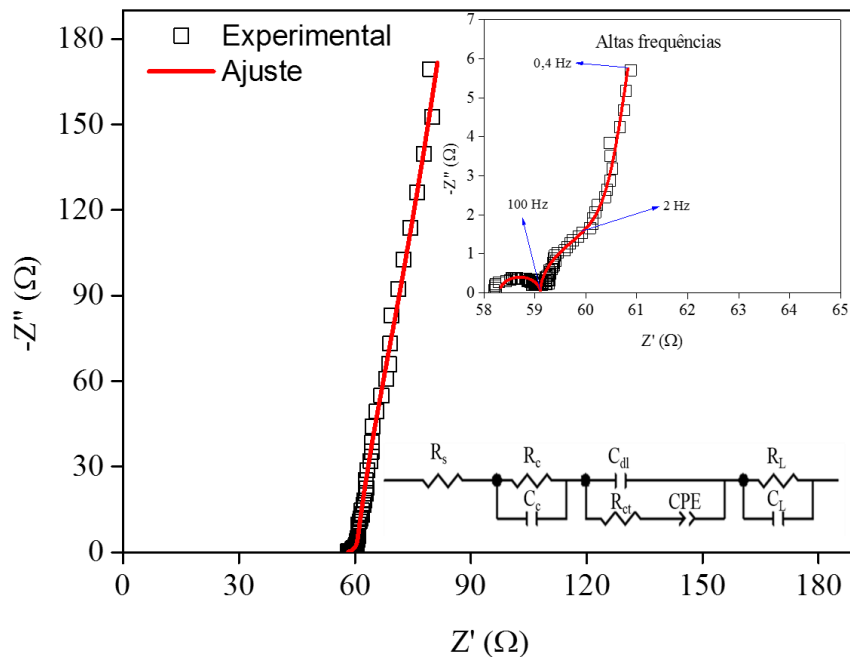


Figura 32. Gráfico de Nyquist para os dados experimentais de impedância (quadrados vazios) e dados obtidos do ajuste (linha sólida) obtidos do circuito equivalente para o supercapacitor. As inserções mostram o espectro de impedância em altas frequências e o modelo de circuito equivalente utilizado no ajuste.

O espectro de impedância foi analisado em termos de um circuito equivalente. O circuito obtido é mostrado na inserção da Figura 32, sendo ele do tipo $R(RC)(C(QR))(RC)$ obtendo um χ^2 de 10^{-4} . Na Tabela 2 resume-se os valores dos parâmetros exatamente como obtidos do ajuste da curva de impedância. Na região de altas frequências onde a curva toca Z' extrai-se a RES. Este parâmetro é representado no circuito equivalente por R_s , e o valor encontrado foi de 58,3 Ω , sendo mais alto que para o dispositivo usando coletores metálicos. No caso do supercapacitor apresentado aqui, a RES é principalmente atribuída à resistência de folha dos eletrodos impressos, porque eles atuam também como coletores de corrente (KESKINEN et al., 2012).

Tabela 2. Valores exatos dos parâmetros obtidos do ajuste da curva de impedância.

Parâmetro	Valor
R_s	58,3 Ω
R_{ct}	2,762 Ω
R_L	7,36 Ω
R_c	0,80451 Ω
C_{dl}	0,024034 F
C_c	3,5519E-5 F
C_L	1,195 F
CPE-Q	0,056853
CPE-n	0,92367

O primeiro semicírculo observado em frequências altas (20 kHz a 100 Hz) se relaciona com a capacitância e a resistência de contato, representados pelos termos C_c e R_c no circuito equivalente. Estes parâmetros surgem do contato entre os materiais que compõem o supercapacitor, assim como dos conectores elétricos utilizados na realização da medida (KIM; YANG, 2003). Na faixa de frequência de 100 a 2Hz, um circuito de Randle modificado modela a curva de impedância. Este ramo do circuito equivalente está relacionado com a transferência de cargas entre a interface eletrodo/eletrólito, i. e., reações farádicas (CHEN et al., 2010). Um circuito de Randle originalmente consiste de uma resistência em série com um elemento de Warburg, ambos em paralelo com uma capacitância, como visto anteriormente. Neste caso, o melhor ajuste foi obtido mudando-se o elemento de Warburg por elemento de fase constante (CPE – da sigla em inglês). Uma das muitas interpretações do CPE é que ele pode ser tratado como distribuição superficial de constantes de tempo (RC) em eletrodos porosos (ZOLTOWSKI, 1998; HIRSCHORN et al., 2010). A impedância de um CPE é descrita por:

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad \text{Equação 38}$$

e pode exibir tanto comportamento resistivo como capacitivo, dependendo dos valores de Q e n. Para $n = 0$, o CPE atua como um resistor com impedância dada por $1/Q$. Para $n = 1$,

predomina-se o efeito capacitivo puro, com capacitância dada por Q . Se $n = 0,5$, o CPE assemelha-se ao elemento de Warburg, o qual representa a difusão iônica através dos eletrodos (YOON et al., 2014). Com o ajuste da curva de impedância foi encontrado $n = 0,92$, mostrando que o comportamento capacitivo predomina na frequência analisada. Em série com o CPE há uma resistência R_{ct} associada à transferência de cargas entre o eletrodo e o eletrólito. Foi encontrado um valor de $2,8 \, \Omega$ para este parâmetro. Em paralelo com R_{ct} e CPE há uma capacitância (C_{dl}) que se origina da dupla camada elétrica. O valor encontrado para este parâmetro foi de $24 \, \text{mF}$, sendo muito maior do que para a capacitância de dupla camada obtida para o supercapacitor com eletrodo de grafite. Isto pode estar relacionado com a natureza porosa dos eletrodos, com o MWNT possuindo maior área específica que o grafite.

O último ramo do circuito equivalente predomina em baixas frequências, mostra uma resistência R_L paralela à uma capacitância C_L . Em frequências mais baixas os íons têm uma grande acessibilidade aos poros dos eletrodos gerando o alto valor da capacitância C_L ($1,2 \, \text{F}$). Este parâmetro não leva em conta apenas a capacitância formada pela dupla camada elétrica, mas também a pseudocapacitância que pode surgir do PEDOT:PSS (ATES, 2011; LEE et al., 2015). O valor de R_L encontrado é pequeno e está de acordo com o estudo realizado por (WEI et al., 2009). Esta resistência também está relacionada com a transferência de cargas entre eletrodo e eletrólito. Os valores de C_L e R_L foram bem parecidos com o encontrado no ajuste do supercapacitor padrão, indicando que o eletrólito pode ser o principal determinante desses valores.

A *knee frequency* para o supercapacitor impresso é de $100 \, \text{Hz}$, como indicado no gráfico da Figura 32. Este valor é menor quando comparado com o supercapacitor padrão. Aqui, a maior resistência equivalente deve ser devida à movimentação iônica, fazendo com que o comportamento capacitivo apareça em frequências um pouco menores. Mesmo assim, o valor

encontrado é comparável com os encontrados na literatura para supercapacitores usando nanotubos de carbono (LIU et al., 2008).

7.2. Voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática

Pode ser visto na Figura 32 curvas de VC para o supercapacitor com taxas de varredura no intervalo de 5 à 50 mV/s. As curvas de VC devem apresentar um formato quase retangular, demonstrando o efeito capacitivo do supercapacitor (CHENG et al., 2011). Foi obtido curvas com formas muito próximas à ideal até mesmo para a alta taxa de varredura de 50 mV/s, mostrando o bom comportamento capacitivo do dispositivo. Entretanto, é notável que estas formas quase retangulares das curvas tendem diminuir conforme a taxa de varredura se torna mais rápida. Assim como para o supercapacitor padrão, lenta cinética de carga/descarga é evidenciada nas medidas de impedância, pois o comportamento capacitivo é mais pronunciado em baixas frequências. Existem trabalhos que reportam o efeito de pseudocapacitância do PEDOT:PSS, mesmo em compósitos com nanotubos de carbono (LEE et al., 2015). Entretanto, este efeito não é notável nas curvas VC da Figura 32. A configuração de dois eletrodos analisa o dispositivo inteiro, então provavelmente há muitos outros fenômenos que mascaram os picos redox.

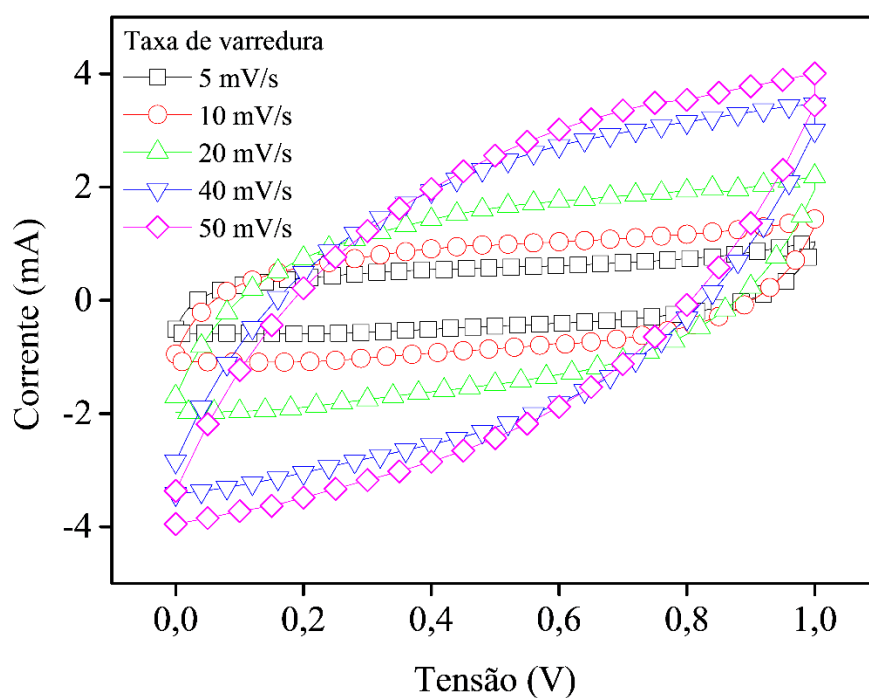


Figura 33. Curvas VC para o supercapacitor impresso em papel com taxas de varredura variando de 5 à 50m V/s. As medidas foram realizadas em uma configuração de dois eletrodos, com eletrólito tipo gel de PVA/H₃PO₄.

Testes de carga e descarga foram realizados com diferentes correntes de carga e descarga, como mostrado na Figura 34.a. As curvas características em forma de triângulo apresentam boa simetria em altas correntes. Entretanto, para a corrente de 1 mA, a curva apresenta uma pequena distorção. Isto pode estar relacionado à reações que ocorrem nos eletrodos, como por exemplo o conhecido comportamento pseudocapacitivo do PEDOT:PSS (STOLLER; RUOFF, 2010; DIGHE; DUBAL; HOLZE, 2014; YANG; PANG; YUNG, 2014).

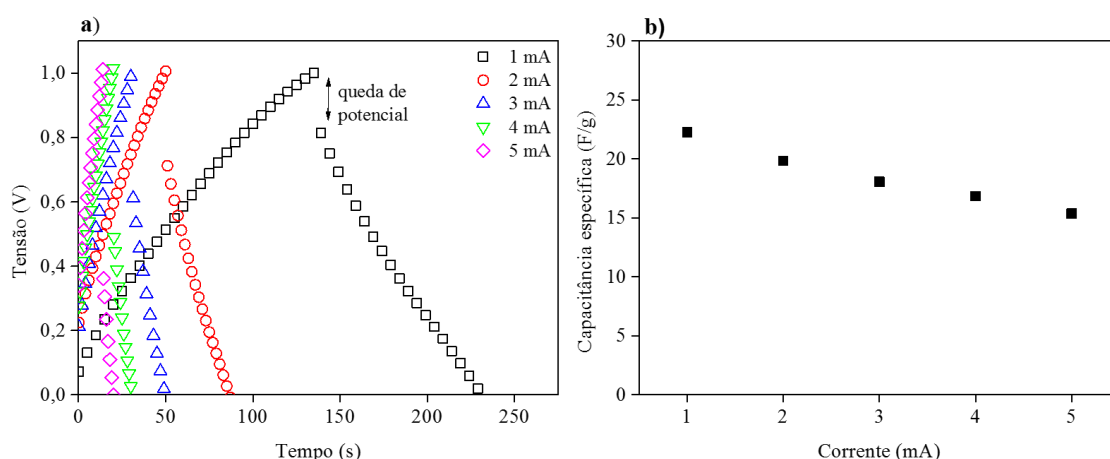


Figura 34. a) Curvas de carga/descarga com corrente constante variando de 1 a 5 mA para o supercapacitor impresso. b) Variação da capacitância específica em relação à corrente usada na carga/descarga.

Foi obtido uma capacitância específica máxima de 22,3 F/g (capacitância de célula de 0,11 F) para uma corrente de 1 mA. Esse valor deve ser a soma das contribuições de todos os fenômenos apresentados no circuito equivalente da Figura 32. A capacitância é similar àquela reportada por (TEHRANI et al., 2017) para um supercapacitor usando coletores de corrente metálicos. Como visto na Figura 34.b, um valor elevado de capacitância é encontrado até mesmo para uma alta corrente de carga/descarga. Entretanto, é perceptível a queda da capacitância com o aumento da corrente. ZHOU et al., 2004 sugere que o decréscimo da capacitância específica pode estar relacionado à resistência interna do dispositivo. Esta resistência interna, que pode ser tratada em termos da RES, é responsável pelo aumento da queda de potencial devido ao aumento da corrente (ver Figura 34.a). Na verdade, o decréscimo da capacitância está relacionado com a baixa velocidade de carga/descarga do dispositivo. Assim como para altas frequências nas curvas de impedância, também em altas taxas de varredura nas curvas VC, menos cargas contribuem para a capacitância do dispositivo.

A RES encontrada a partir das curvas de carga/descarga foi de 60 Ω , concordando com as análises de impedância. Este valor é cerca de 12 vezes maior que para o supercapacitor padrão que usa coletores metálicos. Apesar de elevado, este é um valor encorajador por se tratar

de um supercapacitor impresso, que não usa coletores metálicos. Foi calculado também para o dispositivo os valores de potência e energia específica, resultado em 420W/kg e 3,1 Wh/kg, respectivamente.

Os supercapacitores também foram analisados em termos de ciclabilidade de carga e descarga. Porém, ocorreu um problema no *software* utilizado na medida, e apenas 50 ciclos foram realizados. A capacitância do dispositivo manteve 90% da capacitância inicial após os 50 ciclos. Este é um bom valor, mas pelo menos 1000 ciclos deveriam ser realizados para o teste ficar de acordo com os trabalhos encontrados na literatura.

Encontra-se na literatura um supercapacitor composto de papel algodão embebido com nanotubos de carbono funcionalizado de parede única (SWNT) usando um eletrólito semelhante ao do presente trabalho (HU; RAJAMANI; YU, 2012). A RES encontrada para este dispositivo foi de 117,73 Ω , capacitância específica de 115,83 F/g e densidade de energia de 5,54 Wh/kg. Também é reportado um supercapacitor com eletrodos de SWNT impressos em uma única folha de papel (HU; WU; CUI, 2010). Para preparar o dispositivo, os autores fizeram um pré-tratamento sobre a superfície do papel utilizando PVDF. Obtiveram uma RES de 30 Ω , capacitância específica de 33 F/g e potência específica de 250 kW/kg usando um eletrólito orgânico. O dispositivo apresentado nesta dissertação está entre estes relatados em termos de desempenho. Contudo, o supercapacitor produzido aqui não precisa de tratamentos nos substratos de papel, nem a funcionalização dos MWNT para se obter sua dispersão em água. Além do mais, os eletrodos/coletores foram produzidos por uma técnica de baixo custo, que viabiliza a produção em massa.

8. ANÁLISE DE UM CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZANDO MEDIDAS DC

Análises de circuito equivalente usando medidas de espectroscopia de impedância é uma ótima ferramenta para compreender os fenômenos que regem o funcionamento de um supercapacitor. Usando espectroscopia de impedância é possível elaborar circuitos equivalentes que representam os fenômenos que acontecem em função da frequência. Porém, em uma análise de corrente contínua, deve-se observar apenas os efeitos que ocorrem em baixas frequências. Diferentemente das simulações e ajustes para corrente alternada, as análises utilizando corrente contínua não são tão amplamente discutidas na literatura. Mostra-se neste capítulo o estudo de um circuito equivalente para descrever as medidas DC de carga e descarga e VC, visando uma maneira simples de se encontrar parâmetros gerais durante a aplicação prática de supercapacitores. Ressalta-se que todas as análises mostradas se concentram na caracterização física dos supercapacitores, supondo medidas de dois eletrodos.

8.1. Circuito equivalente

Na Figura 35 mostra-se o circuito equivalente proposto para representar o comportamento básico de um supercapacitor em medidas DC (baixa frequências). Este consiste de uma resistência equivalente em série, aqui denominada de r ; uma resistência equivalente em paralelo R , e uma capacitância C . O circuito equivalente em questão foi proposto com base na experiência de ajustes das curvas AC, onde verifica-se que um ramo RC paralelo descreve razoavelmente bem os fenômenos em baixa frequência. Também, ressalta-se que este é um circuito clássico utilizado para descrever supercapacitores (QUINTANA; RAMOS; NUEZ, 2013).

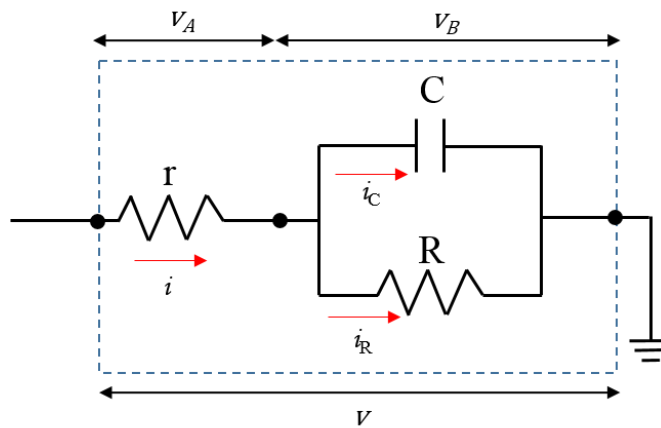


Figura 35. Esboço de um circuito equivalente simples para um supercapacitor.

Primeiramente deve-se encontrar uma equação diferencial⁹ que descreva de uma forma geral o circuito equivalente. Então, supõe-se que uma corrente i atravessa o circuito. Ao passar pelo nó, a corrente se divide em duas partes, sendo i_R a corrente que passa pelo resistor em paralelo e i_C a corrente que passa pelo capacitor. Assim:

$$i = i_R + i_C \quad \text{Equação 39}$$

Então, pode-se escrever que a corrente no capacitor é igual a:

$$i_C = i - i_R \quad \text{Equação 40}$$

A diferença de potencial a qual R está submetida é v_B , portanto a corrente i_R pode ser escrita como v_B/R . Então, a corrente no capacitor C é dada por:

$$i_C = i - \frac{v_B}{R} \quad \text{Equação 41}$$

A corrente em um capacitor pode ser dada pela taxa de variação do potencial multiplicada pela sua capacitância, ou seja, $i = C \frac{dv}{dt}$. Como o capacitor da Figura 35 está sujeito a uma diferença de potencial v_B , obtém-se que:

$$\frac{dv_B}{dt} = \frac{i_C}{C} \quad \text{Equação 42}$$

Substituindo a corrente i_C da Equação 41 na Equação 42, obtém-se a seguinte equação diferencial:

⁹ Agradecimento especial aos professores Dr. Messias Meneguetti e Dr. José Alberto Giacometti pela ajuda com a revisão dos cálculos.

$$\frac{dv_B}{dt} + \frac{v_B}{RC} = \frac{i}{C} \quad \text{Equação 43}$$

A diferença de potencial total através do dispositivo (v) pode ser identificada como:

$$v = v_A + v_B \quad \text{Equação 44}$$

onde v_A é dada simplesmente como a queda de potencial que ocorre na passagem da corrente i pela resistência r , ou seja:

$$v_A = ri \quad \text{Equação 45}$$

Isolando-se a queda de potencial v_B , e substituindo v_A pelo valor encontrado na Equação 45, tem-se que:

$$v_B = v - ri \quad \text{Equação 46}$$

Substituindo a expressão para v_B na Equação 43, fica:

$$\frac{d(v-ri)}{dt} + \frac{(v-ri)}{RC} = \frac{i}{C} \quad \text{Equação 47}$$

Rearranjando os termos, e explicitando que V e i são funções dependentes do tempo, obtém-se a seguinte equação geral para o circuito equivalente proposto:

$$RC \frac{dv(t)}{dt} + v(t) = (R + r)i(t) + RrC \frac{di(t)}{dt} \quad \text{Equação 48}$$

A equação diferencial obtida está de acordo com a mostrada por (QUINTANA; RAMOS; NUEZ, 2013), apresentando diferenciais de corrente e tensão simultâneas. A solução para esta equação dependerá do tipo de estímulo aplicado ao circuito. Ou seja, para cada tipo de medida elétrica realizada será possível obter uma solução específica. A seguir serão apresentadas soluções da equação diferencial utilizando os dois tipos de medidas DC realizadas neste trabalho, sendo elas a carga e descarga com corrente constante (galvanostática) e voltametria cíclica, onde é aplicada uma tensão com crescimento/decrescimento (taxa de varredura) constante.

8.2. Análise da medida de carga/descarga galvanostática

Como visto anteriormente, nas medidas de carga/descarga uma corrente com valor i_0 é aplicada até que a tensão no capacitor atinja o valor desejado após certo período de tempo.

Após atingir a tensão máxima de carregamento, a corrente tem seu valor invertido ($-i_0$), até que o supercapacitor descarregue (tensão nula). Como visto no esboço da Figura 36, a corrente em função do tempo tem comportamento de uma função do tipo degrau (Heaviside). O termo a representa o instante em que a fonte aplica a corrente escolhida, e b o instante no qual o capacitor atinge a tensão máxima e a fonte inverte a corrente.

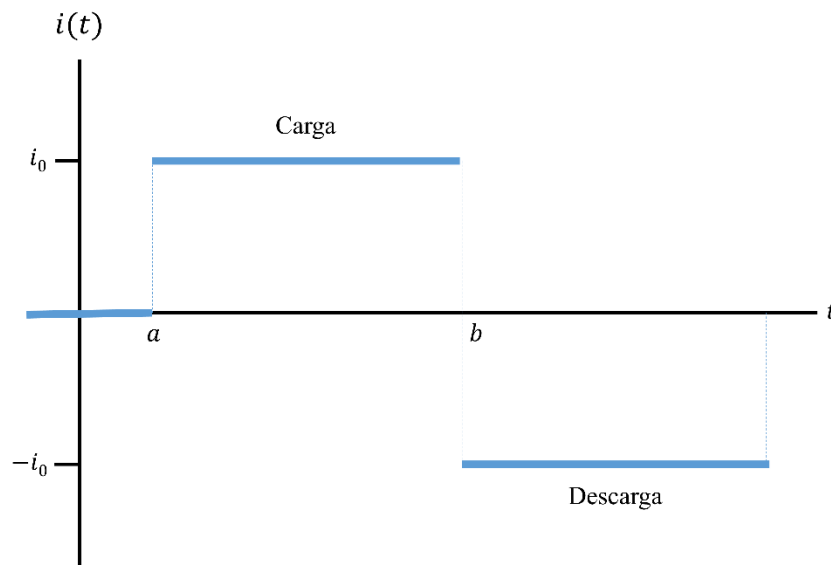


Figura 36. Esboço do gráfico da corrente aplicada em uma medida de carga/descarga em relação ao tempo.

Escrevendo a corrente em termos de uma função degrau de Heaviside, tem-se:

$$i(t) = \begin{cases} 0 & t < a \\ i_0 & a \leq t < b \\ -i_0 & t \geq b \end{cases} \quad \text{Equação 49}$$

Para ser manipulada deve-se reduzir a equação ficando:

$$i(t) = 0H(t - a) + i_0[H(t - a) - H(t - b)] + (-i_0)H(t - b) \quad \text{Equação 50}$$

Rearranjando os termos:

$$i(t) = i_0[H(t - a) - 2H(t - b)] \quad \text{Equação 51}$$

Assim, esta equação para a corrente pode ser utilizada na equação diferencial do circuito equivalente da Figura 35. A função $H(t - a)$ apenas tem valores para t maiores que a . E a função $H(t - b)$ vale para um tempo igual ou maior que b .

Reescrevendo a Equação 48, de forma a simplificar os coeficientes que multiplicam $dv(t)/dt$, fica:

$$\frac{dv(t)}{dt} + \frac{v(t)}{RC} = \frac{(r+R)}{RC} i(t) + r \frac{di(t)}{dt} \quad \text{Equação 52}$$

Agora substituindo a corrente do tipo degrau na equação acima, obtém-se:

$$\frac{dv(t)}{dt} + \frac{v(t)}{RC} = \frac{(r+R)}{RC} i_0 [H(t-a) - 2H(t-b)] + r i_0 \frac{d}{dt} [(H(t-a) - 2H(t-b))] \quad \text{Equação 53}$$

Por definição, a derivada da função de Heaviside é igual a função delta de Dirac (TONIDANDEL; ARAÚJO, 2015). Trocando-se o termo $1/RC$ por α e $(r+R)/RC$ por β , para facilitar o desenvolvimento dos cálculos, e fazendo as substituições, tem-se:

$$\frac{dv(t)}{dt} + \alpha v(t) = \beta i_0 [H(t-a) - 2H(t-b)] + r i_0 [\delta(t-a) - 2\delta(t-b)] \quad \text{Equação 54}$$

Aplicando a transformada de Laplace ($\mathcal{L}\{f(t)\}$) na equação, obtém-se que:

$$sV(s) - v(0) + \alpha V(s) = \beta i_0 \left[\frac{e^{-as}}{s} - 2 \frac{e^{-bs}}{s} \right] + r i_0 [e^{-as} - 2e^{-bs}] \quad \text{Equação 55}$$

Considera-se que inicialmente, em $t=0$, o capacitor está descarregado, ou seja, $v(0) = 0$.

Isolando o termo $V(s)$, tem-se:

$$V(s) = \frac{\beta i_0}{(s+\alpha)} \left[\frac{e^{-as}}{s} - 2 \frac{e^{-bs}}{s} \right] + \frac{r i_0}{(s+\alpha)} [e^{-as} - 2e^{-bs}] \quad \text{Equação 56}$$

Implicando em:

$$V(s) = \beta i_0 [e^{-as} - 2e^{-bs}] \left[\frac{1}{s(s+\alpha)} \right] + r i_0 \left[\frac{e^{-as} - 2e^{-bs}}{s+\alpha} \right] \quad \text{Equação 57}$$

Para se obter a solução no domínio do tempo, deve-se aplicar a transformada inversa de Laplace. Para facilitar os cálculos, a fração $1/[s(s+\alpha)]$ deve ser escrita na forma de uma soma de frações parciais, ou seja:

$$\frac{1}{s(s+\alpha)} = \frac{A}{s} + \frac{B}{(s+\alpha)} \quad \text{Equação 58}$$

Fazendo os cálculos, obtém-se que a fração pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{s(s+\alpha)} = \frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{s} - \frac{1}{(s+\alpha)} \right] \quad \text{Equação 59}$$

Substituindo na Equação 57:

$$V(s) = \frac{\beta i_0}{\alpha} [e^{-as} - 2e^{-bs}] \left[\frac{1}{s} - \frac{1}{(s+\alpha)} \right] + r i_0 \left[\frac{e^{-as} - 2e^{-bs}}{s+\alpha} \right] \quad \text{Equação 60}$$

Separando os termos:

$$V(s) = \frac{\beta i_0}{\alpha} \left[\frac{e^{-as}}{s} - \frac{e^{-as}}{(s+\alpha)} - \frac{2e^{-bs}}{s} + \frac{2e^{-bs}}{(s+\alpha)} \right] + r i_0 \left[\frac{e^{-as}}{(s+\alpha)} - \frac{2e^{-bs}}{(s+\alpha)} \right] \quad \text{Equação 61}$$

Agora, aplicando a transformada inversa de Laplace ($\mathcal{L}^{-1}\{F(s)\}$) na equação acima, fica:

$$v(t) = \frac{\beta i_0}{\alpha} [H(t-a) - H(t-a)e^{-(t-a)\alpha} - 2H(t-b) + 2H(t-b)e^{-(t-b)\alpha}] + r i_0 [H(t-a)e^{-(t-a)\alpha} - 2H(t-b)e^{-(t-b)\alpha}] \quad \text{Equação 62}$$

Substituindo os valores de α e β , fazendo as devidas simplificações e separando os termos da função degrau, obtém-se finalmente que:

$$v(t) = H(t-a) \left[(r+R)i_0 \left(1 - e^{-\frac{t-a}{RC}} \right) + r i_0 e^{-\frac{t-a}{RC}} \right] + H(t-b) \left[2(r+R)i_0 \left(e^{-\frac{t-b}{RC}} - 1 \right) - 2r i_0 e^{-\frac{t-b}{RC}} \right] \quad \text{Equação 63}$$

Esta equação descreve tanto o processo de carga quanto o processo de descarga do supercapacitor. Um fato importante obtido aqui é que no momento em que o supercapacitor começa a descarregar, a variação na diferença de potencial é igual a duas vezes o valor da resistência equivalente em série r multiplicada pela corrente aplicada. Ou seja, o valor de r pode ser dado por:

$$r = \frac{\Delta v}{2i_0} \quad \text{Equação 64}$$

Assim como citado nos artigos e utilizado anteriormente neste trabalho. Isso vem do fato de que no momento da descarga, há uma variação dupla no valor da corrente. Na Figura 37 apresenta-se uma simulação de carga/descarga galvanostática utilizando a Equação 63, destacando o salto de tensão no início da carga e da descarga. Os parâmetros utilizados foram exagerados para melhor visualização dos efeitos.

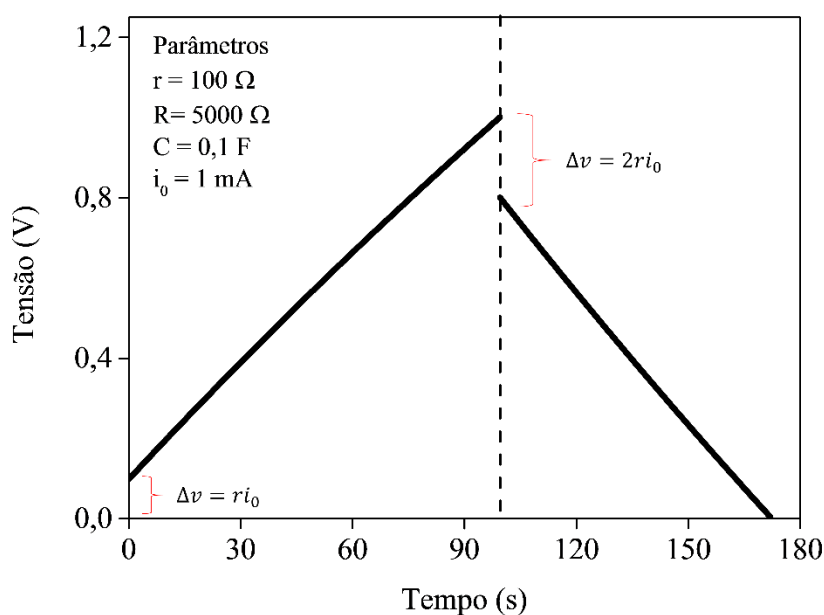


Figura 37. Simulação de uma medida de carga/descarga galvanostática evidenciando os saltos de tensão provocados pela resistência equivalente em série r .

Na Figura 37 mostra-se que a Equação 63, derivada do circuito equivalente da Figura 35, descreve apropriadamente um supercapacitor que apresenta comportamento característico. Um aspecto importante da equação é que ela contempla todo o ciclo de medida e permite assim realizar simulações e ajustes dos dados experimentais. Ressalta-se que para análise exclusiva da carga ou da descarga, ou ainda, quando se despreza a resistência em paralelo, a referida equação se torna bastante simplificada.

Simulações foram realizadas para se avaliar o efeito da variação dos parâmetros r , R e C nas curvas de carga/descarga. Também se variou o valor da corrente i_0 , que representa a corrente aplicada ao supercapacitor. Os parâmetros fixos utilizados estão destacados em cada figura.

Na Figura 38.a apresentam-se simulações para variações nos valores de r , que representa a resistência equivalente em série (RES) do supercapacitor. Nota-se que quanto maior seu valor, maior o salto de potencial tanto no início da medida, quanto no momento em que o descarregamento se inicia. A medida aparenta ser mais rápida para maiores valores de r .

Isso ocorre devido justamente a este maior salto na tensão do início da carga. Para r muito grande, no primeiro instante da medida o equipamento lê uma tensão bastante alta, podendo já estar próxima da tensão máxima escolhida para se realizar a medida. Outro fato é que o supercapacitor não estará efetivamente carregado com a tensão máxima programada, pois boa parte dessa tensão resulta desse salto de potencial devido a passagem de corrente na resistência em série.

Na Figura 38.b apresenta-se as simulações para variações nos valores de R , a resistência equivalente em paralelo (R). Fica aparente a mudança no formato das curvas com a diminuição de R . Isso se deve ao fato de que a tensão satura para um valor dado por $(r + R)i_o$, fazendo com que o capacitor não carregue com uma tensão maior que a dada por essa relação. Com os parâmetros fixos utilizados e para $R=1100\Omega$, essa tensão de saturação é de 1,11 V, então a curva tende a crescer de forma assintótica a esse valor. Outro fato importante a ser notado é que quanto menor o valor de R , menor é a curva de descarga em relação à curva de carga. Isso está relacionado com a contribuição da auto descarga promovida pelo baixo valor

de R , gerando uma alta corrente de fuga e fazendo com que o dispositivo perca sua eficiência no armazenamento de energia.

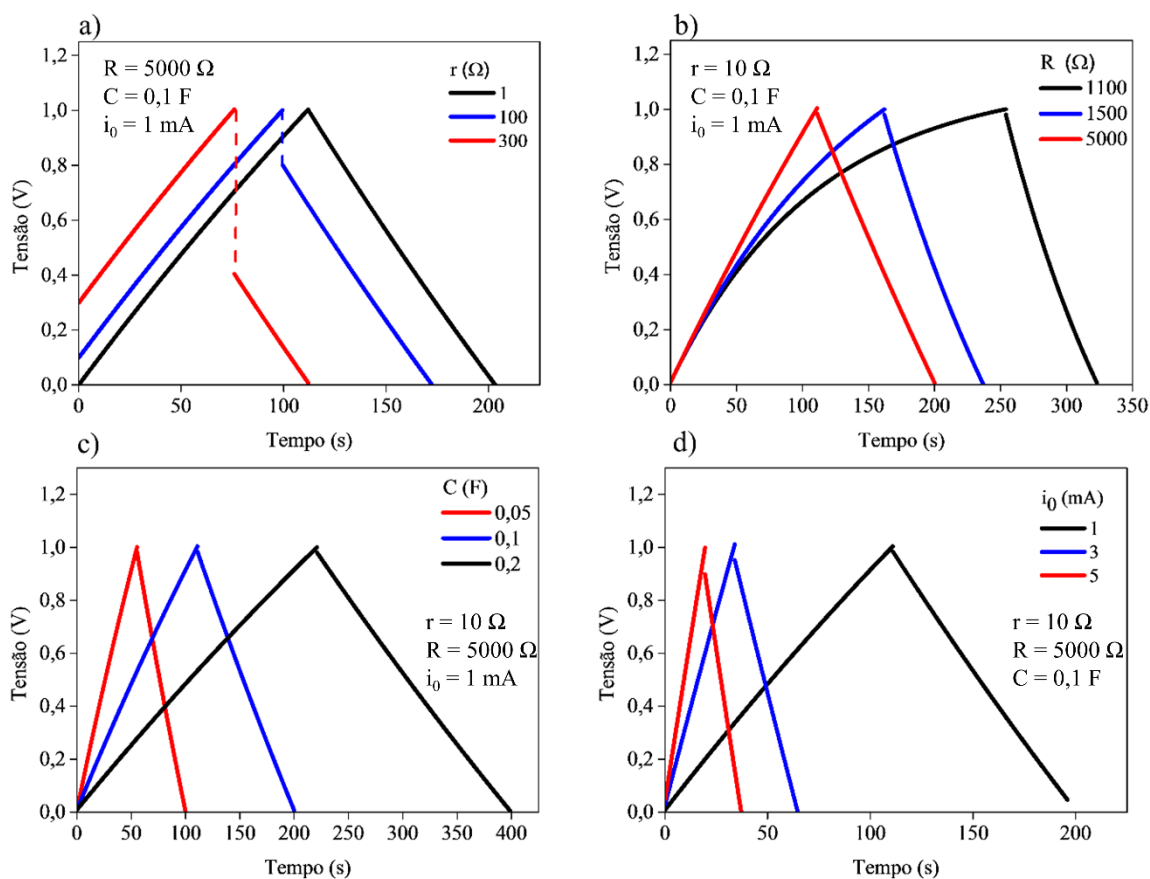


Figura 38. Simulações de medidas de carga/descarga galvanostática variando-se os parâmetros a) r , b) R , c) C e d) i_0 . Os parâmetros fixos de cada simulação estão destacados nas figuras.

Como pode ser visto na Figura 38.c, um aumento na capacitância faz com que o tempo de carga/descarga aumente. Isso pode ser facilmente observado devido a constante de tempo RC . O aumento no valor da corrente i_0 provoca um efeito parecido, como ilustrado na Figura 38.d. Porém, ao se aumentar a corrente a queda de potencial na carga/descarga também aumenta. Isso deve ser levado em conta durante as caracterizações e uso dos supercapacitores. Pois, assim como ocorre para resistências em série muito altas, a tensão medida na carga acaba não sendo a tensão realmente disponível no dispositivo. Experimentalmente, é observado que a capacitância medida no dispositivo tende a diminuir com o aumento da corrente, pois há processos que dependem da frequência, como discutido nas seções 4.1 e 7.1, quando se estudou

circuitos equivalente em medidas AC, e, ao aumentar a corrente de aumenta-se o tempo do ciclo, o que corresponde a uma frequência mais baixa.

Para verificar a validade do modelo proposto, a Equação 63 foi utilizada para se realizar o ajuste das medidas de carga e descarga galvanostática, utilizando os resultados dos dois tipos de supercapacitores mostrados neste trabalho. Os ajustes apresentaram χ^2 na ordem de 10^{-7} . Na Tabela 3 apresenta-se os valores dos parâmetros obtidos no ajuste, e os valores medidos experimentalmente. Os valores de capacitância encontrados pelos ajustes são praticamente iguais aos calculados através dos dados experimentais.

Tabela 3. Valores dos parâmetros r , R e C para os supercapacitores de aço e papel.

Supercapacitor		r (Ω)	R (Ω)	C (F)
Aço	Ajuste	25	969	0,79
	Medido	5	—	0,8
Papel	Ajuste	85	1650	0,1
	Medido	60	—	0,11

Pode-se ver nos gráficos das Figuras 39.a e 39.b que as medidas experimentais podem ser ajustadas pela Equação 63 descrita para o circuito equivalente da Figura 35. Porém, percebe-se que nos extremos das curvas os ajustes não conseguem acompanhar os valores experimentais. Baseando-se nos ajustes das curvas de impedância, sabe-se que há fenômenos nos supercapacitores que dependem da frequência. O que pode estar ocorrendo é que, no início da carga (ou descarga) esses efeitos mais rápidos prevalecem. Entretanto, a equação ajusta os dados referentes aos processos mais lentos, pois constituem a maior parte dos dados de entrada. Isso acarreta nas discrepâncias entre os valores da resistência equivalente em série obtidos do ajuste e os medidos.

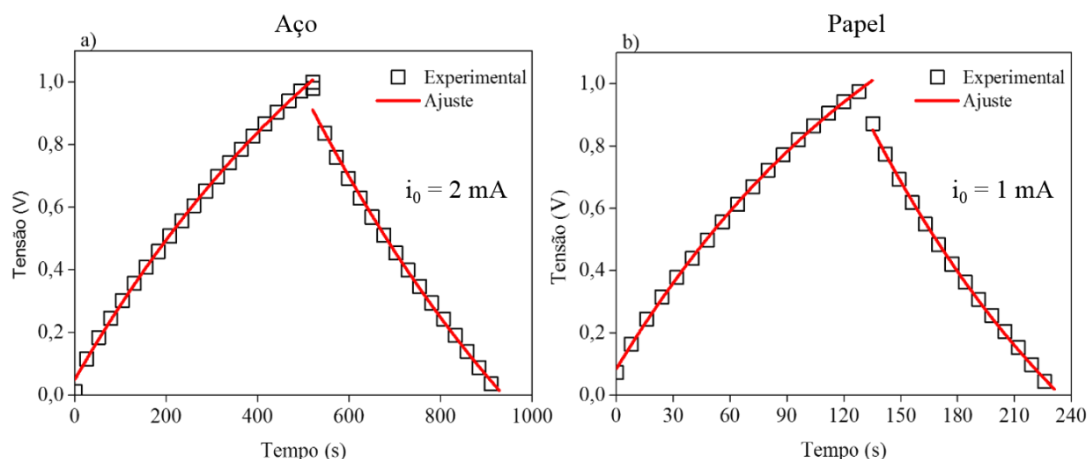


Figura 39. Ajuste das curvas de carga/descarga para os supercapacitores feitos em a) aço e b) papel. A corrente utilizada no supercapacitor de aço foi de 2 mA, e no de papel 1 mA.

Os valores de R não foram calculados para os dados experimentais, e os valores encontrados através dos ajustes são baixos para ambos supercapacitores. Isso pode explicar, por exemplo, o porquê não foi possível carregar o supercapacitor em aço usando uma corrente de 1 mA. Nesse experimento ocorreu a saturação da tensão antes de atingir o valor programado de 1 V.

8.3. Análise das medidas de voltametria cíclica

Nas medidas de voltametria cíclica, aplica-se no supercapacitor uma tensão do tipo rampa com crescimento constante. A tensão cresce até um valor determinado, e depois decresce até 0 V com a mesma taxa de variação. Para conseguir resolver a equação diferencial para o circuito equivalente, as variações de subida e descida do potencial tiveram que ser escritas separadamente. O comportamento da tensão está representado nos esboços das Figuras 40.a e 40.b.

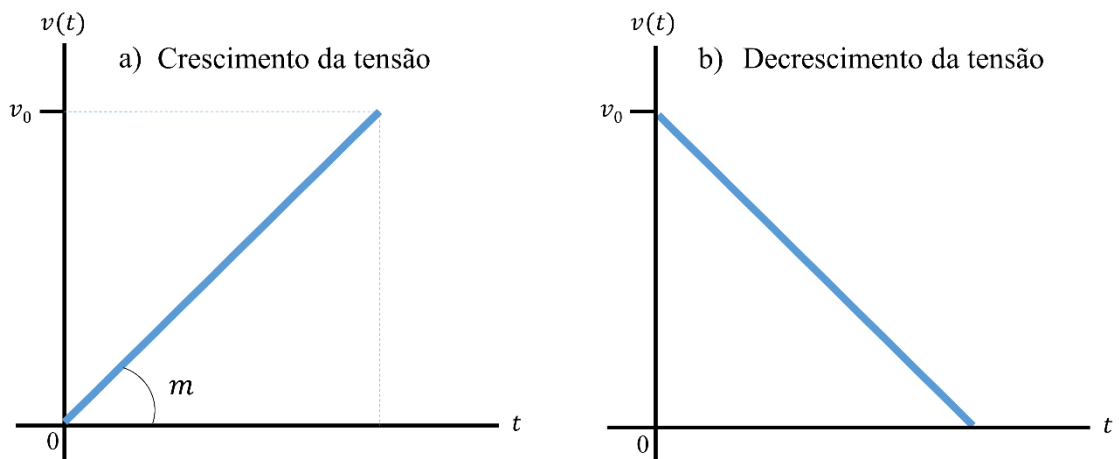


Figura 40. Esboço representando o comportamento de a) crescimento e b) decrescimento da tensão em relação ao tempo durante uma medida de voltametria

Durante o crescimento, a tensão tem comportamento representado pela seguinte equação:

$$v(t) = v(0) + mt \quad \text{Equação 65}$$

Onde m é o coeficiente angular da reta, ou seja, a taxa de crescimento da tensão (referido anteriormente neste texto como taxa de varredura). Para $t=0$, a tensão inicial é nula, ficando simplesmente

$$v(t) = mt \quad \text{Equação 66}$$

Reescrevendo a equação diferencial do circuito de modo a isolar o termo $di(t)/dt$:

$$\frac{di(t)}{dt} + \frac{(r+R)}{rRC} i(t) = \frac{1}{r} \frac{dv(t)}{dt} + \frac{v(t)}{rRC} \quad \text{Equação 67}$$

Substituindo a equação do crescimento de tensão na Equação 67, e trocando $(r + R)/rRC$ por α , tem-se:

$$\frac{di(t)}{dt} + \alpha i(t) = \frac{1}{r} \frac{d}{dt} (mt) + \frac{mt}{rRC} \quad \text{Equação 68}$$

Que implica em:

$$\frac{di(t)}{dt} + \alpha i(t) = \frac{m}{r} + \frac{m}{rRC} t \quad \text{Equação 69}$$

Aplicando a transformada de Laplace na Equação 69, fica:

$$sI(s) - i(0) + \alpha I(s) = \frac{m}{r} \frac{1}{s} + \frac{m}{rRC} \frac{1}{s^2} \quad \text{Equação 70}$$

Assume-se que no início da medida o termo $i(0)$ possui um valor constante i_0 . Reorganizando os termos e isolando $I(s)$, tem-se:

$$I(s) = \frac{m}{r} \frac{1}{s(s+\alpha)} + \frac{m}{rRC} \frac{1}{(s+\alpha)s^2} + \frac{i_0}{(s+\alpha)} \quad \text{Equação 71}$$

A fração $1/[s(s + \alpha)]$ é igual a obtida anteriormente e sua decomposição em frações parciais já foi calculada. A fração $1/[(s+\alpha)s^2]$ também pode ser escrita em termos de frações parciais, da seguinte forma:

$$\frac{1}{(s+\alpha)s^2} = \frac{A}{(s+\alpha)} + \frac{Bs+C}{s^2} \quad \text{Equação 72}$$

Fazendo os cálculos, obtém-se que:

$$\frac{1}{(s+\alpha)s^2} = \frac{1}{\alpha^2} \left[\frac{1}{(s+\alpha)} - \frac{1}{s} + \alpha \frac{1}{s^2} \right] \quad \text{Equação 73}$$

Substituindo as frações parciais na Equação 71:

$$I(s) = \frac{m}{r} \frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{s} - \frac{1}{(s+\alpha)} \right] + \frac{m}{rRC} \frac{1}{\alpha^2} \left[\frac{1}{(s+\alpha)} - \frac{1}{s} + \alpha \frac{1}{s^2} \right] + i_0 \frac{1}{(s+\alpha)} \quad \text{Equação 74}$$

Aplicando a transformada inversa de Laplace, e substituindo o valor original de α com as devidas simplificações, obtém-se finalmente que:

$$i(t) = \frac{mRC}{(r+R)} \left[1 - e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t} \right] + \frac{mrRC}{(r+R)^2} \left[e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t} + \frac{(r+R)}{rRC}t - 1 \right] + i_0 e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t} \quad \text{Equação 75}$$

A equação 75 representa a corrente durante o crescimento da tensão. Na primeira medida, considerando que o supercapacitor está inicialmente descarregado, o termo i_0 terá valor nulo. Nas seguintes medidas, ele assumirá o valor da corrente resultante do decréscimo de tensão imediatamente anterior.

Durante o decréscimo, a tensão assume o comportamento descrito pela seguinte equação:

$$v(t) = v(0) - mt \quad \text{Equação 76}$$

Neste caso, $v(0)$ assumirá o valor constante de v_0 , que será igual ao valor máximo (final) da tensão de crescimento. Substituindo esta equação para o decréscimo da tensão na Equação 67, procedendo os cálculos da mesma maneira que anteriormente, obtém-se que:

$$i(t) = \frac{mRC}{(r+R)} \left[e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t} - 1 \right] + \frac{v_0}{(r+R)} \left[1 - e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t} \right] + \frac{mrRC}{(r+R)^2} \left[1 - e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t} - \frac{(r+R)}{rRC}t \right] + i_0 e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t}$$

Equação 77

Esta é a equação para a corrente quando a tensão decresce. Ambas equações 73 e 75 são dependentes do tempo, assim como a tensão. Desta forma, um ciclo completo na análise de voltametria cíclica será representado por dois pares de equações paramétricas dependentes do tempo t, i(t) e v(t). Ficando para o crescimento:

$$i(t) = \frac{mRC}{(r+R)} \left[1 - e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t} \right] + \frac{mrRC}{(r+R)^2} \left[e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t} + \frac{(r+R)}{rRC}t - 1 \right] + i_0 e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t}$$

$$v(t) = mt$$

Equação 78

E para o decrescimento, fica:

$$i(t) = \frac{mRC}{(r+R)} \left[e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t} - 1 \right] + \frac{v_0}{(r+R)} \left[1 - e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t} \right] + \frac{mrRC}{(r+R)^2} \left[1 - e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t} - \frac{(r+R)}{rRC}t \right] + i_0 e^{-\frac{(r+R)}{rRC}t}$$

$$v(t) = v(0) - mt$$

Equação 79

Então, para a representação da curva de voltametria cíclica deve-se plotar ambas equações, usando-se o mesmo intervalo de tempo entre os pares de equações. Ou, de outra forma, as equações podem ser parametrizadas isolando-se t nas equações de tensão e substituindo o resultado na equação de corrente correspondente.

Na Figura 41 apresenta-se uma simulação para o primeiro e segundo ciclos de voltametria, utilizando para tal r=10, R=5000, C=0,1 e m=10 mV/s. Pode-se ver que o primeiro ciclo apresenta uma corrente inicialmente maior que o segundo, durante o crescimento da tensão. Isso se deve ao fato de que o capacitor se encontra inicialmente descarregado, e há uma movimentação maior de cargas (STOLLER; RUOFF, 2010). Por isso, nas análises experimentais os primeiros ciclos geralmente são descartado.

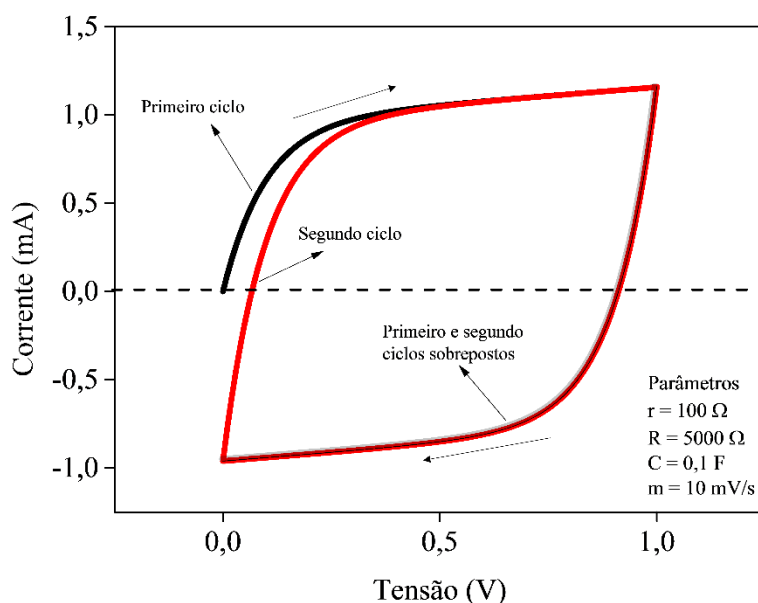


Figura 41. Simulação de uma medida de voltametria mostrando dois ciclos completos. Os parâmetros utilizados estão destacados na figura.

Para melhor compreensão dos efeitos dos parâmetros na medida de voltametria, simulações foram realizadas, variando um parâmetro e mantendo os outros fixos. Na Figura 42.a apresenta-se as simulações variando-se a resistência equivalente em série (1, 100, e 1000 Ω). Percebe-se que este parâmetro está relacionado com o formato da curva, sendo que para maiores valores de r a curva toma uma forma mais “fina” e se distancia do formato tipo-retangular esperado para um supercapacitor capacitor ideal. Além disso, r também limita a corrente total fornecida pelo dispositivo. Ressalta-se que na anteriormente descrevemos o capacitor ideal como aquele que não possui uma RES, mas nesta seção introduzimos a resistência R em paralelo no circuito equivalente, então devemos redefinir o nosso conceito de capacitor ideal para aquele em que $r = 0$ e $R \rightarrow \infty$.

Na Figura 42.b tem-se o gráfico para R a igual 100, 1000 e 5000 Ω . Nota-se que este parâmetro tem uma influência direta na inclinação da curva obtida. Quanto menor o valor de R , menos simétrica a curva em relação ao valor nulo (0) da corrente. O comportamento do dispositivo se aproxima muito daquele exibido por um material condutor qualquer, com baixo armazenamento de energia (ôhmico). Esses efeitos mostram que, quanto menor R , menos

cargas o capacitor conseguirá armazenar devido aos problemas de auto descarga, assim como observado nas simulações de carga/descarga galvanostática.

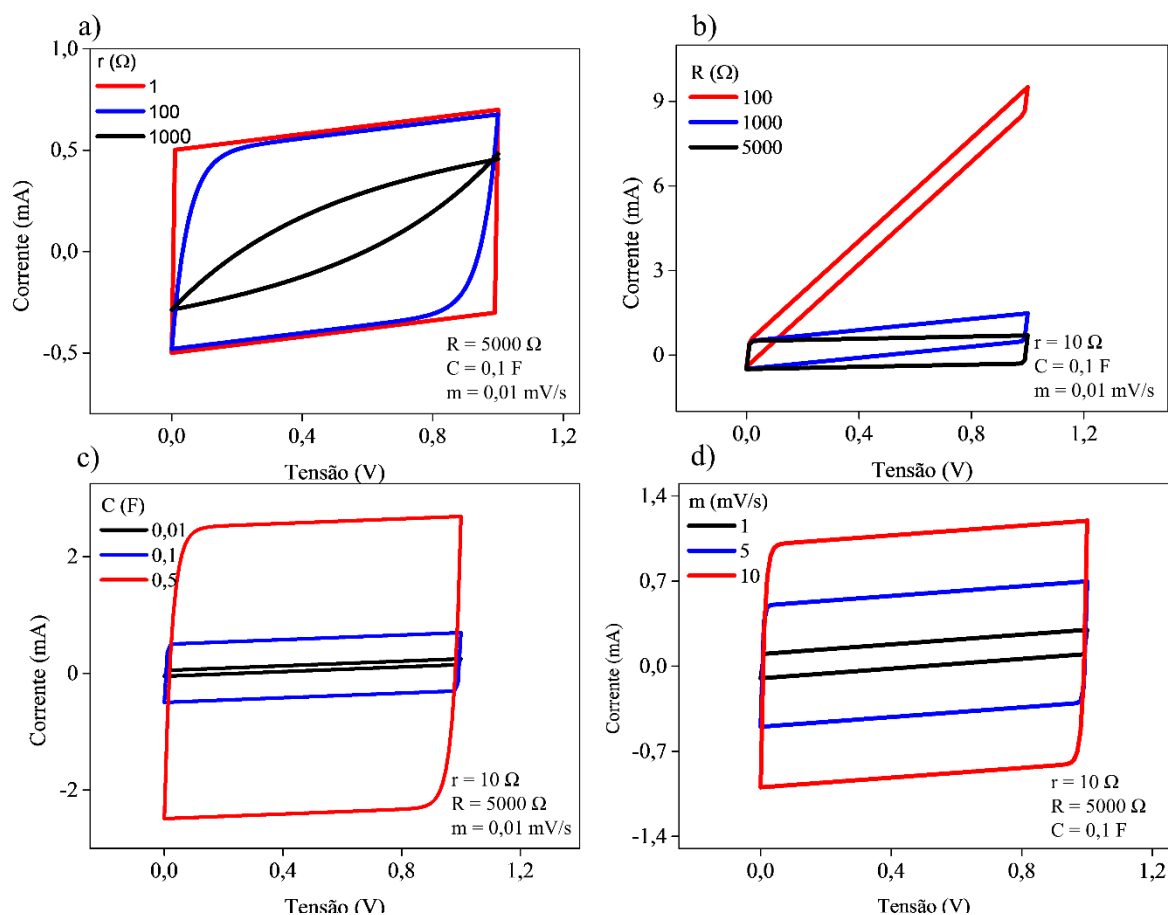


Figura 42. Simulações de medidas de voltametria cíclica variando-se os parâmetros a) r , b) R , c) C e d) m . Os parâmetros fixos de cada simulação estão destacados nas figuras.

Como pode ser visto na Figura 42.c, a corrente do dispositivo tende a aumentar com o aumento da capacitância. Isso era de se esperar, pois quanto maior a capacitância, mais cargas disponíveis. O mesmo efeito de aumento de corrente é observado com a variação da taxa de varredura m , como pode ser visto no gráfico da Figura 42.d. As curvas tendem a manter o mesmo formato pois aqui considera-se uma capacitância constante. Isso não ocorre para dispositivos reais, pois, conforme aumenta-se a taxa de varredura, a curva tende a perder o formato tipo-retangular devido às limitações cinéticas dos íons. Ou seja, em dispositivos reais há efeitos que dependem da frequência e por isso modifica os parâmetros quando se altera a taxa dv/dt .

Nas Figuras 43.a e 43.b. podem ser vistas as curvas dos ajustes realizados utilizando os dados da voltametria cíclica para os supercapacitores em aço e em papel. Apesar dos ajustes apresentarem um baixo valor de χ^2 , na ordem de 10^{-9} , visualmente as equações não ajustaram bem os dados experimentais. Para ambos, pode-se perceber que próximo a 0,8 V há um novo efeito de crescimento da corrente. Isso pode estar relacionado com o fenômeno de hidrólise da água presente no eletrólito, já que o mesmo efeito é observado em ambos supercapacitores. O modelo utilizado contempla apenas fenômenos físicos por um único tempo de relaxação, falhando nas regiões onde reações químicas ou outros fenômenos, como a difusão, podem estar acontecendo.

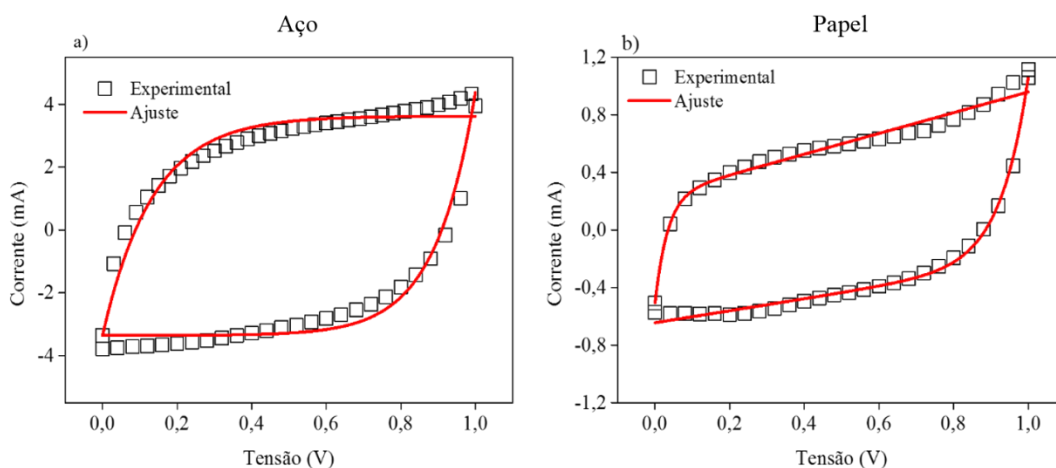


Figura 43. Ajuste das curvas voltametria cíclica para os supercapacitores feitos em a) aço e b) papel. A taxa de varredura (m) utilizada em ambas medidas foi de 5 mV/s.

Os valores obtidos dos parâmetros podem ser vistos na Tabela 4. As capacitâncias encontradas aqui são próximas daquelas encontradas nos ajustes das curvas de carga/descarga galvanostática. Para o supercapacitor em papel, a resistência equivalente em paralelo (R) também apresenta um valor bastante próximo ao obtido com o ajuste das curvas de carga e descarga. Porém, a discrepância deste parâmetro para supercapacitor em aço é muito grande. Pode-se ver na Figura 43.a que a curva do ajuste não acompanha a inclinação da curva fornecida pelos dados experimentais, principalmente devido ao efeito próximo da tensão de 0,8 V. Assim, o ajuste fornece uma curva com inclinação muito baixa na região de saturação da corrente,

praticamente paralela ao eixo da tensão. Como visto nas simulações da Figura 42.b, esse tipo de curva demonstra um alto valor de resistência equivalente em paralelo (R), justificando o alto valor encontrado pelo ajuste.

Tabela 4. Valores dos parâmetros r , R e C encontrados através dos ajustes das curvas de voltametria cíclica

Supercapacitor	r (Ω)	R (Ω)	C (F)
Aço	37	2×10^{44}	0,72
Papel	128	1259	0,14

Em conclusão tem-se que, com um circuito equivalente simples, consegue modelar com boa aproximação o comportamento básico de um supercapacitor em análises usando medidas DC. Porém, ele falha quando há o aparecimento de fenômenos relacionados com reações químicas, e outros efeitos que ocorrem em diferentes tempos. Entretanto, este simples circuito pode ser utilizado para enriquecer as discussões sobre as análises em corrente constante realizadas, e até na identificação desses outros fenômenos. Além do mais, através da análise das simulações realizadas, é possível observar que os capacitores com menor resistência em série e maior resistência em paralelo apresentam comportamento mais próximo de uma capacitância ideal (pura). De outra forma, pode se dizer que o circuito equivalente DC representa bem a operação prática do supercapacitor, enquanto que os ramos do circuito equivalente obtido nas medidas AC, auxiliam na interpretação dos fenômenos físicos característicos de cada frequência, que geram as capacitâncias e resistências exibidas pelo dispositivo.

9. CONCLUSÕES

Com o presente estudo, conclui-se que é viável a produção de um supercapacitor impresso em papel, com eletrodos baseados em um compósito de PEDOT:PSS/MWNT. Para isso, foi necessário o entendimento da montagem e funcionamento deste tipo de dispositivo. Desta forma, preparou-se primeiramente um supercapacitor padrão utilizando-se coletores metálicos e eletrodos de Aquadag®, o qual exibiu uma capacitância de 20 F/g. O espectro de impedância deste dispositivo foi modelado usando um circuito do tipo $R(C(RW))(RC)(RC)$, sendo possível concluir que os processos de difusão têm papel importante na cinética dos eletrodos. Através dos testes de montagem e análises realizadas no supercapacitor padrão, pode-se concluir que é de grande importância que o eletrólito cubra todo o material do eletrodo de forma homogênea, evitando curto-circuito, e que menores valores de resistência equivalente em série são desejáveis.

Dos estudos das técnicas de impressão, conclui-se que a serigrafia apresentou os melhores resultados em termos resistência de folha e praticidade na produção dos eletrodos/coletores impressos. Conclui-se ainda que foi possível desenvolver tintas condutoras usando compósitos baseados em PEDOT:PSS. Dos compósitos testados, tem-se que o contendo MWNT apresentaram menor resistência de folha. Os eletrodos usando este compósito exibiram uma baixa resistência de folha de $17 \Omega/\text{sqr}$ após cinco impressões sobre o papel filtro, e se mostraram adequados para o uso tanto como eletrodo como coletor de corrente.

A partir das análises de espectroscopia de impedância e do ajuste da curva em termos de circuito equivalente, conclui-se que supercapacitor impresso em papel apresenta maior efeito capacitivo em baixas frequências. O circuito equivalente usado para modelar a curva de impedância foi do tipo $R(RC)(C(QR))(RC)$, e obteve-se que o dispositivo possui uma grande capacitância provinda da dupla camada elétrica. Comparando-se com os resultados para o supercapacitor de eletrodo de grafite, conclui-se que este maior valor de capacitância surge

devido à natureza porosa dos nanotubos de carbono. O supercapacitor impresso exibiu comportamento próximo ao ideal nas curvas CV, até mesmo em altas taxas de varredura de 50 mV/s. Foi encontrado uma capacitância máxima de 20,3 F/g para uma corrente de carga/descarga de 1 mA, e uma RES de 60 Ω . A densidade de energia e potência para o dispositivo foi de 3,1 Wh/kg e 420W/kg, respectivamente. O valor da capacitância foi mantida mesmo usando altas correntes de carga/descarga. Tem-se finalmente que, o supercapacitor foi produzido por um método simples que pode levar à produção em massa. Não foi necessário tratamento adicional sobre a superfície do substrato do papel. Além disso, o dispositivo foi produzido sem coletores de corrente metálicos, sendo amigável ao meio ambiente.

Através de um circuito simples com uma resistência em série com um circuito RC paralelo, conclui-se que é possível descrever o comportamento básico dos supercapacitores quando submetidos a análises do tipo DC. Obteve-se equações que modelam e ajustam o comportamento geral dos supercapacitores nas medidas de carga/descarga galvanostática e voltametria cíclica. Ainda, pode-se concluir que os ajustes realizados nas análises AC auxiliam na interpretação dos fenômenos que acontecem numa determinada faixa de frequência, enquanto os ajustes das curvas das medidas DC representam a operação prática destes dispositivos.

REREFÊNCIAS

AHMED, S.; REUTER, K. B. K.; GUNAWAN, O.; GUO, L.; ROMANKIW, L. T.; DELIGIANNI, H. A High Efficiency Electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 2, p. 253–259, 2012.

ATES, M. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, n. 1, p. 1–10, 2011.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. 2.ed. New Jersey:John Wiley & Sons, 2005.

BASIRICÒ, L.; COSSEDDU, P.; FRABONI, B.; BONFIGLIO, A. Inkjet printing of transparent, flexible, organic transistors. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 4, p. 1291–1294, 2011.

BELHACHEMI, F.; RAEL, S.; DAVAT, B. A physical based model of power electric double-layersupercapacitors. **Conference Record of the 2000 IEEE Industry Applications Conference**, v. 5, 2000.

CHEN, P.; CHEN, H.; QIU, J.; ZHOU, C. Inkjet Printing of Single-Walled Carbon Nanotube / RuO₂ Nanowire Supercapacitors on Cloth Fabrics and Flexible Substrates. **Nano Research**, v. 3, n. 8, p. 594–603, 2010.

CHENG, Q.; TANG, J.; MA, J.; ZHANG, H.; SHINYA, N.; QIN, L. C. Graphene and nanostructured MnO₂ composite electrodes for supercapacitors. **Carbon**, v. 49, n. 9, p. 2917–2925, 2011.

CHO, J. H.; LEE, J.; XIA, Y.; KIM, B.; HE, Y.; RENN, M. J.; LODGE, T. P.; FRISBIE, C. D. Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic. **Nature materials**, v. 7, n. 11, p. 900–906, 2008.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. **The Journal of chemical physics**, v. 9, n. 4, p. 341–351, 1941.

CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications**. 1.ed. New York:Springer US, 1999.

CROWLEY, K.; MORRIN, A.; SHEPHERD, R. L.; IN HET PANHUIS, M.; WALLACE, G. G.; SMYTH, M. R.; KILLARD, A. J. Fabrication of polyaniline-based gas sensors using piezoelectric inkjet and screen printing for the detection of hydrogen sulfide. **IEEE Sensors Journal**, v. 10, p. 1419–1426, 2010.

DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. **Electrochimica Acta**, v. 8, n. 10, p. 751–780, 1963.

DIGHE, A. B.; DUBAL, D. P.; HOLZE, R. Screen Printed Asymmetric Supercapacitors based on LiCoO₂ and Graphene Oxide *. **Journal of Inorganic and General Chemistry (ZAAC)**. n. 14, p. 2852–2857, 2014.

DIMITRAKOPOULOS, C.; MALENFANT, P. Organic thin film transistors for large area electronics. **ADVANCED MATERIALS**, v. 14, n. 2, p. 99–117, 2002.

DODABALAPUR, A.; BAO, Z.; MAKHIJA, A.; LAQUINDANUM, J. G.; RAJU, V. R.; FENG, Y.; KATZ, H. E.; ROGERS, J. Organic smart pixels. **Applied Physics Letters**, v. 37, n. 2, p. 142-144, 1998.

FISCHER, T.; WETZOLD, N.; ELSNER, H.; KROLL, L.; HÜBLER, A. C. Carbon nanotube areas-printed on textile and paper substrates. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 1, n. 1, p. 18–23, 2011.

FORREST, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. **Nature**, v. 428, n. 6986, p. 911–918, 2004.

FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v. 39, n. 6, p. 937–950, 2001.

FRANCO, J. R. **Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de**

supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel.

2014. 112f. Tese (Doutorado em Ciências)- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2014.

GAMBY, J.; TABERNA, P. L.; SIMON, P.; FAUVARQUE, J. F.; CHESNEAU, M. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 101, n. 1, p. 109–116, 2001.

GOMIBUCHI, E.; ICHIKAWA, T.; KIMURA, K.; ISOBE, S.; NABETA, K.; FUJII, H. Electrode properties of a double layer capacitor of nano-structured graphite produced by ball milling under a hydrogen atmosphere. **Carbon**, v. 44, n. 5, p. 983–988, 2006.

HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; MUSIANI, M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6218–6227, 2010.

HU, L.; CHOI, J. W.; YANG, Y.; JEONG, S.; LA MANTIA, F.; CUI, L.-F.; CUI, Y. Highly conductive paper for energy-storage devices. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n. 51, p. 21490–4, 2009.

HU, L.; WU, H.; CUI, Y. Printed energy storage devices by integration of electrodes and separators into single sheets of paper. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 18, p. 183502, 2010.

HU, S.; RAJAMANI, R.; YU, X. Flexible solid-state paper based carbon nanotube supercapacitor. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 10, p. 104103, 2012.

HUANG, X.; ZENG, Z.; FAN, Z.; LIU, J.; ZHANG, H. Graphene-based electrodes. **Advanced Materials**, v. 24, n. 45, p. 5979-6004, 2012.

JÖNSSON, S. K. M.; BIRGERSON, J.; CRISPIN, X.; GRECZYNSKI, G.; OSIKOWICZ, W.; VAN DER GON, A. W. D.; SALANECK, W. R.; FAHLMAN, M. The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)–polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films. **Synthetic Metals**, v.

139, n. 1, p. 1–10, 2003.

KAEMPGEN, M.; CHAN, C. K.; MA, J.; CUI, Y.; GRUNER, G. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 9, n. 5, p. 1872–1876, 2009.

KAIHOVIRTA, N. J.; TOBJÖRK, D.; MÄKELÄ, T.; ÖSTERBACKA, R. Absence of substrate roughness effects on an all-printed organic transistor operating at one volt. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 5, p. 2006–2009, 2008.

KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids**. 1.ed. New York: Academic press, 2004.

KESKINEN, J.; SIVONEN, E.; JUSSILA, S.; BERGELIN, M.; JOHANSSON, M.; VAARI, A.; SMOLANDER, M. Printed supercapacitors on paperboard substrate. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 302–306, 2012.

KIM, C.; YANG, K. S. Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning. **Applied Physics Letters**, v. 1216, n. 6, p. 9–12, 2003.

KJELLANDER, B. K. C.; SMAAL, W. T. T.; MYNY, K.; GENOE, J.; DEHAENE, W.; HEREMANS, P.; GELINCK, G. H. Optimized circuit design for flexible 8-bit RFID transponders with active layer of ink-jet printed small molecule semiconductors. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 14, n. 3, p. 768–774, 2013.

KÖTZ, R.; KÖTZ, R.; CARLEN, M.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 2483–2498, 2000.

LEE, C. S.; KIM, J. Y.; LEE, D. E.; JOO, J.; WAGH, B. G.; HAN, S.; BEAG, Y. W.; KOH, S. K. Flexible and transparent organic film speaker by using highly conducting PEDOT/PSS as electrode. **Synthetic Metals**, v. 139, n. 2, p. 457–461, 2003.

LEE, K. Y. T.; SHI, H. H.; LIAN, K.; NAGUIB, H. E. Flexible multiwalled carbon

nanotubes/conductive polymer composite electrode for supercapacitor applications. **Smart Materials and Structures**, v. 24, n. 11, p. 115008, 2015.

LEI, C.; WILSON, P.; LEKAKOU, C. Effect of poly (3 , 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in carbon-based composite electrodes for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 18, p. 7823–7827, 2011.

LEWANDOWSKI, A.; OLEJNICZAK, A.; GALINSKI, M.; STEPNIAK, I. Performance of carbon-carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 17, p. 5814–5819, 2010.

LIM, K.; JUNG, S.; KIM, J. K.; KANG, J. W.; KIM, J. H.; CHOA, S. H.; KIM, D. G. Flexible PEDOT: PSS/ITO hybrid transparent conducting electrode for organic photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 115, p. 71–78, 2013.

LIN, H.; LI, L.; REN, J.; CAI, Z.; QIU, L.; YANG, Z.; PENG, H. Conducting polymer composite film incorporated with aligned carbon nanotubes for transparent, flexible and efficient supercapacitor. **Scientific reports**, v. 3, p. 1353, 2013.

LIU, C. G.; LIU, M.; LI, F.; CHENG, H. M. Frequency response characteristic of single-walled carbon nanotubes as supercapacitor electrode material. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 14, p. 67–70, 2008.

LIU, T.; FINN, L.; YU, M.; WANG, H.; ZHAI, T.; LU, X.; TONG, Y.; LI, Y. Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability. **Nano Letters**, v. 14, n. 5, p. 2522–2527, 2014.

LÖVENICH, W. PEDOT-properties and applications. **Polymer Science Series C**, v. 56, n. 1, p. 135–143, 2014.

LU, W.; QU, L.; HENRY, K.; DAI, L. High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 189, n. 2, p. 1270–1277, 2009.

MORAIS, R. M. **Caracterização de dispositivos à base de PANI e PEDOT:PSS impressos por impressora jato de tinta visando aplicações como sensores**. 2015. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)- Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Presidente PRudetne, São Paulo, 2015.

MORRIN, A.; NGAMNA, O.; O'MALLEY, E.; KENT, N.; MOULTON, S. E.; WALLACE, G. G.; SMYTH, M. R.; KILLARD, A. J. The fabrication and characterization of inkjet-printed polyaniline nanoparticle films. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5092–5099, 2008.

MUSTONEN, T.; KORDÁS, K.; SAUKKO, S.; TÓTH, G.; PENTTILÄ, J. S.; HELISTÖ, P.; SEPPÄ, H.; JANTUNEN, H. Inkjet printing of transparent and conductive patterns of single-walled carbon nanotubes and PEDOT-PSS composites. **Physica Status Solidi (b)**, v. 244, n. 11, p. 4336–4340, 2007.

OUYANG, J.; XU, Q.; CHU, C.-W.; YANG, Y.; LI, G.; SHINAR, J. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. **Polymer**, v. 45, n. 25, p. 8443–8450, 2004.

PANDOLFO, a. G.; HOLLENKAMP, a. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11–27, 2006.

PARDO, D.; JABBOUR, G. Application of Screen Printing in the Fabrication of Organic Light-Emitting Devices. **Advanced Materials**, v. 12, n. 17, p. 1249–1252, 2000.

PILON, L.; WANG, H.; D'ENTREMONT, a. Recent Advances in Continuum Modeling of Interfacial and Transport Phenomena in Electric Double Layer Capacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. A5158–A5178, 2015.

QUINTANA, J. J.; RAMOS, A.; NUEZ, I. Modeling of an EDLC with fractional transfer functions using mittag-leffler equations. **Mathematical Problems in Engineering**, v. 2013, 2013.

RIGHTMIRE, R. A. **Electrical energy storage apparatus**. US Pat. ,US3288641

A, 29 nov. 1966. 3p.

ROBERTS, M. E.; MANNSFELD, S. C. B.; QUERALTÓ, N.; REESE, C.; LOCKLIN, J.; KNOLL, W.; BAO, Z. Water-stable organic transistors and their application in chemical and biological sensors. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 34, p. 12134–12139, 2008.

SANTOS, A. R. dos. **Análise por impedância eletroquímica “ON-LINE” de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)**. 2007. 147f. Tese (Doutorado em Ciências)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, São Paulo, 2007.

RUNYAN, W. R.; SHAFFNER, T. J. **Semiconductor measurements and instrumentation**. 2.ed. New York: McGraw Hill Professional, 1997.

SARAC, A. S.; SEZGIN, S.; ATES, M.; TURHAN, C. M. Electrochemical impedance spectroscopy and morphological analyses of pyrrole, phenylpyrrole and methoxyphenylpyrrole on carbon fiber microelectrodes. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 16, p. 3997–4005, 2008.

SHARMA, S.; HUSSAIN, S.; SINGH, S.; ISLAM, S. S. MWCNT-conducting polymer composite based ammonia gas sensors: A new approach for complete recovery process. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 194, p. 213–219, 2014.

SAUER, M., MEILCHEN, S., KALLEDER, A., MENNIG, M., SCHMIDT, H. Screen Printing. In: Aegerter M.A., Mennig M. (Org.) **Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users**. Boston: Springer, p. 117-122, 2004.

SIRRINGHAUS, H. Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. **Science**, v. 280, n. 5370, p. 1741-1744, 1998.

SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J. H. On the impedance of galvanic cells: IX. The double layer capacity of the mercury-1 M HClO₄ solution interface at high dc potentials. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 83, n. 2, p. 217–222, 1964.

SNOOK, G. a.; KAO, P.; BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 1–12, 2011.

STÖCKER, T.; KÖHLER, A.; MOOS, R. Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 50, n. 14, p. 976–983, 2012.

STOLLER, M. D.; RUOFF, R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 9, p. 1294, 2010.

TEHRANI, Z.; THOMAS, D. J.; KOROSCHKINA, T.; PHILLIPS, C. O.; LUPO, D.; LEHTIMÄKI, S.; O'MAHONY, J.; GETHIN, D. T. Large-area printed supercapacitor technology for low-cost domestic green energy storage. **Energy**, v. 118, p. 1313–1321, 2017.

TOBJÖRK, D.; KAIHOVIRTA, N. J.; MÄKELÄ, T.; PETTERSSON, F. S.; ÖSTERBACKA, R. All-printed low-voltage organic transistors. **Organic Electronics**, v. 9, n. 6, p. 931–935, 2008.

TOBJÖRK, D.; ÖSTERBACKA, R. Paper electronics. **Advanced Materials**, v. 23, n. 17, p. 1935–1961, 2011.

TONIDANDEL, D. A. V; ARAÚJO, A. E. A. A função delta revisitada: De Heaviside a Dirac. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 3306, p. 3306–3309, 2015.

TSUMURA, A.; KOEZUKA, H.; ANDO, T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. **Applied Physics Letters**, v. 49, n. 18, p. 1210–1212, 1986.

VAILLANCOURT, J.; ZHANG, H.; VASINAJINDAKAW, P.; XIA, H.; LU, X.; HAN, X.; JANZEN, D. C.; SHIH, W. S.; JONES, C. S.; STRODER, M.; CHEN, M. Y.; SUBBARAMAN, H.; CHEN, R. T.; BERGER, U.; RENN, M. All ink-jet-printed carbon

nanotube thin-film transistor on a polyimide substrate with an ultrahigh operating frequency of over 5 GHz. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 24, p. 22–25, 2008.

VANGARI, M.; PRYOR, T.; JIANG, L. Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods. **Journal of Energy Engineering**, v. 139, n. 2, p. 72–79, 2013.

VIESTURS, U.; LEITE, M.; EISIMONTE, M.; EREMEEVA, T.; TREIMANIS, A. Biological deinking technology for the recycling of office waste papers. **Bioresource Technology**, v. 67, n. 3, p. 255–265, 1999.

WEI, W.; CUI, X.; CHEN, W.; IVEY, D. G. Improved electrochemical impedance response induced by morphological and structural evolution in nanocrystalline MnO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2271–2275, 2009.

WU, Q.; XU, Y.; YAO, Z.; LIU, A.; SHI, G. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. **ACS Nano**, v. 4, n. 4, p. 1963–1970, 2010.

WU, Z.; CHEN, Z.; DU, X.; LOGAN, J. M.; SIPPEL, J.; NIKOLOU, M.; KAMARAS, K.; REYNOLDS, J. R.; TANNER, D. B.; HEBARD, A. F.; RINZLER, A. G. Transparent, conductive carbon nanotube films. **Science**, v. 305, n. 5688, p. 1273–1276, 2004.

XIA, Y.; ZHANG, W.; HA, M.; CHO, J. H.; RENN, M. J.; KIM, C. H.; FRISBIE, C. D. Printed sub-2 V Gel-electrolyte-gated polymer transistors and circuits. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 4, p. 587–594, 2010.

YANG, Q.; PANG, S.; YUNG, K. Study of PEDOT – PSS in carbon nanotube / conducting polymer composites as supercapacitor electrodes in aqueous solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 728, p. 140–147, 2014.

YOON, S.-B.; JEGAL, J.-P.; ROH, K. C.; KIM, K.-B. Electrochemical Impedance Spectroscopic Investigation of Sodium Ion Diffusion in MnO₂ Using a Constant Phase Element Active in Desired Frequency Ranges. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 4, p. H207–H213, 2014.

YUN, D.-J.; HONG, K.; KIM, S. hyun; YUN, W.-M.; JANG, J.; KWON, W.-S.; PARK, C.-E.; RHEE, S.-W. Multiwall carbon nanotube and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate (PEDOT: PSS) composite films for transistor and inverter devices. **ACS applied materials & interfaces**, v. 3, n. 1, p. 43–49, 2011.

ZHANG, S.; PENG, C.; NG, K. C.; CHEN, G. Z. Nanocomposites of manganese oxides and carbon nanotubes for aqueous supercapacitor stacks. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 25, p. 7447–7453, 2010.

ZHANG, Y.; FENG, H.; WU, X.; WANG, L.; ZHANG, A.; XIA, T.; DONG, H.; LI, X.; ZHANG, L. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 11, p. 4889–4899, 2009.

ZHONG, C.; DENG, Y.; HU, W.; QIAO, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society reviews**, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 2015.

ZHOU, Y. K.; HE, B. L.; ZHOU, W. J.; HUANG, J.; LI, X. H.; WU, B.; LI, H. L. Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 2, p. 257–262, 2004.

ZOLTOWSKI, P. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 443, n. 1, p. 149–154, 1998.

APÊNDICE I

Resultados preliminares dos supercapacitores impressos

- Espectroscopia de impedância

Analisando-se as curvas da Figura 44, nota-se que os dispositivos feitos sobre papéis filtro e sulfite apresentam os menores valores de RES. Já o dispositivo no papel vegetal, possui uma RES maior. Anteriormente, o papel vegetal havia apresentado os menores valores de resistência de folha. Porém, esta análise leva em consideração apenas a condução ao longo de uma superfície, que no caso do papel vegetal é mais lisa (menos fibrosa) que a dos outros. Na estrutura de um supercapacitor, a RES não representa apenas a condução sobre uma superfície, mas também a resistência no volume, como a transferência de carga iônica do eletrólito para o eletrodo. Como os papéis filtro e sulfite são mais fibrosos, o acesso dos íons ao material do eletrodo se torna mais facilitada. Sendo assim, a RES nestes papéis tende a ser menor.

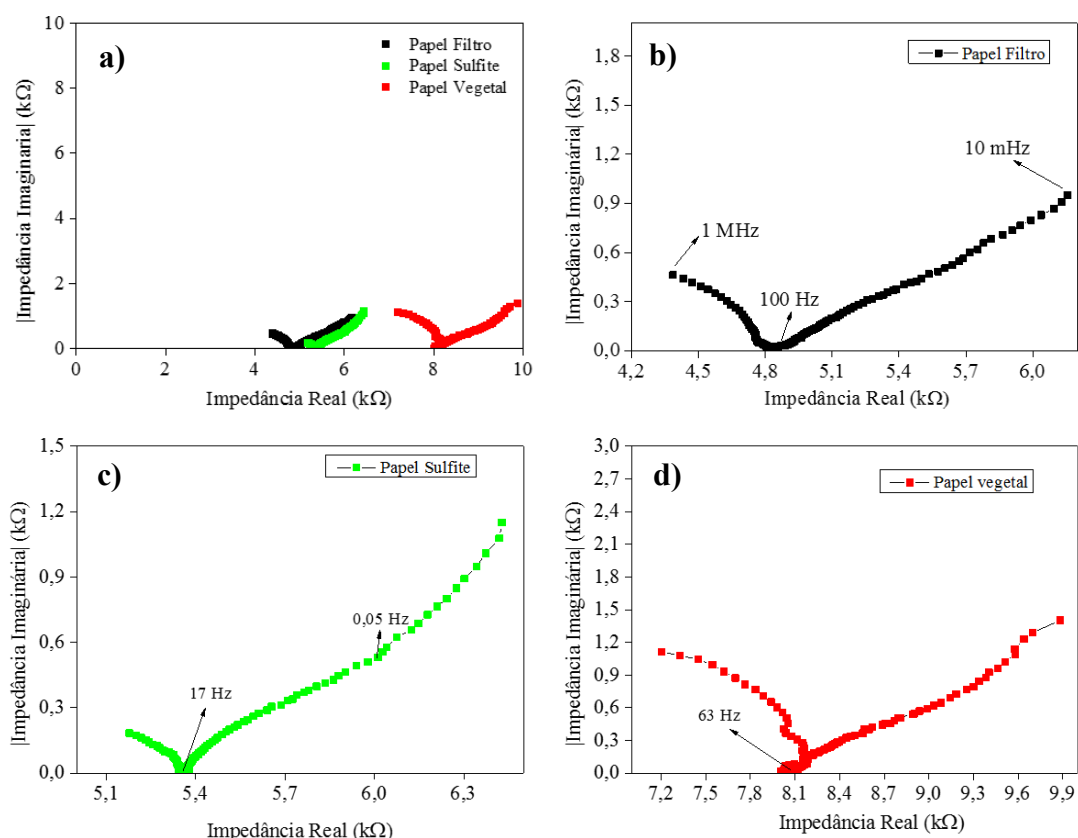


Figura 44. Diagrama de Nyquist para os supercapacitores produzidos com eletrodos impressos em a) papel sulfite, vegetal e filtro. Para melhor visualização, apresentam-se os diagramas separadamente (fora de escala) para os papéis b) filtro, c) sulfite e d) vegetal.

De uma forma qualitativa, as resistências equivalentes encontradas para os dispositivos feitos sobre papel filtro, sulfite e vegetal, foram, respectivamente, 4833 Ω , 5358 Ω e 8066 Ω . Estes valores são bastante altos podem afetar negativamente o desempenho do dispositivo, como será mostrado posteriormente. Talvez algumas mudanças nos processos de preparação dos dispositivos ajudem a diminuir esses valores, como a preparação de um eletrólito gel menos viscoso, afim de o eletrólito ter melhor contato com o material ativo dos eletrodos.

Como pode ser observado nas figuras acima, as curvas de impedância apresentam comportamentos distintos em baixa e alta frequência. Um semicírculo aparece na região de alta frequência do espectro de impedância. Em baixas frequências, as curvas apresentam um comportamento linear definido, fazendo um ângulo de aproximadamente 45° com o eixo x. Nesta região predomina a impedância de Warburg, e diz respeito sobre a difusão de espécies iônicas nos eletrodos e transporte de íons no eletrólito. Para uma melhor análise e compreensão dos fenômenos que regem o dispositivo, fez-se o ajuste das curvas de impedância utilizando-se o software ZView.

Na Figura 45 apresenta-se os ajustes para as curvas de impedância dos dispositivos feitos em papel filtro e sulfite. O circuito equivalente encontrado para os dois ajustes foram os mesmos, sendo constituídos por um circuito de Randle, que apresenta difusão de Warburg, em série com uma combinação de uma resistência e uma capacitância (RC) em paralelo.

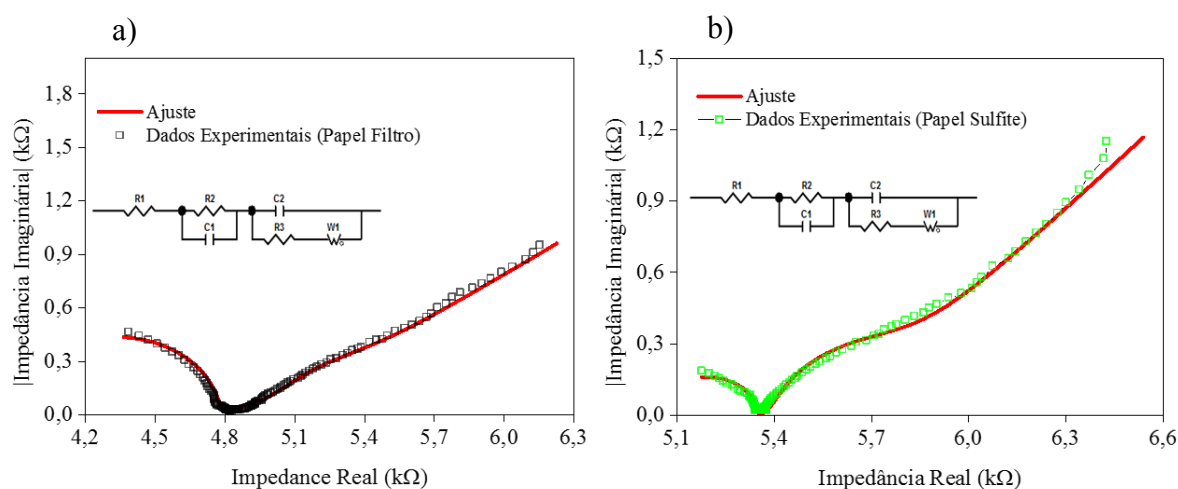


Figura 45. Ajuste das curvas de impedância dos supercapacitores preparados sobre a) papel filtro e b) papel sulfite. As inserções nos gráficos mostram os circuitos equivalente que descrevem o comportamento das curvas.

Os circuitos equivalentes foram escolhidos baseando-se nos valores do qui-quadrado, que é uma medida estatística que relaciona os dados experimentais com o ajuste teórico, sendo que valores próximos de zero denotam melhor concordância entre os dados experimentais e teóricos. Não foi possível obter um circuito equivalente para o dispositivo feito em papel

vegetal que apresentasse um qui-quadrado próximo ao encontrado para os demais ajustes. O qui-quadrado encontrado para os capacitores filtro e sulfite foram, respectivamente, 0,000217 e 0,0005706.

Nos circuitos apresentados no detalhe da Figura 45, R1 representa a resistência equivalente em série (RES), já discutida neste trabalho, que inclui a resistência do eletrólito sólido. C1 e R2, respectivamente, estão relacionados com a capacitância da célula e a resistência do filme impresso. A capacitância equivalente C2 representa a capacitância de superfície (dupla camada), enquanto que R3 representa a resistência de transferência de cargas entre eletrodo e eletrólito. E, finalmente, Wo representa a impedância de Warburg devido a difusão de espécies iônicas.

Na Tabela 5 apresentam-se os valores dos parâmetros utilizados nos ajustes das curvas de impedância. Alguns dos dados apresentados merecem atenção. Nota-se como C2 é maior para os dispositivos baseados em papel filtro, concordando com os valores de capacitância específica encontrados através da medida de descarga galvanostática. O elemento W-R de Warburg também é maior para o supercapacitor baseado em papel filtro, mostrando que as espécies difusivas encontram maior resistência ao se moverem. Isto deve estar relacionado com a porosidade de material, que, em conjunto com a matriz polimérica do eletrólito, devem dificultar a movimentação das espécies iônicas através do volume. O preenchimento dos poros do papel filtro pelo eletrólito deve fazer com que a camada de difusão neste material torne-se maior, como corrobora o valor encontrado para o elemento W-T.

Tabela 5. Tabela. Parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas de impedância dos supercapacitores.

Elemento	Papel Filtro	Papel Sulfite
R1	3894 Ω	5028 Ω
R2	103,1 Ω	258,2 Ω
R3	858,3 Ω	319,5 Ω
C1	6,6446 mF	2,254 mF
C2	0,1678 nF	0,5368 nF
W1-R	470,7	68,97
W1-T	0,95948	0,078135
W1-P	0,21194	0,28787

- Carga e descarga galvanostática

Na Figura 46 apresentam-se as curvas para as cargas/descargas galvanostática dos supercapacitores produzidos sobre papel sulfite, vegetal e filtro. Nota-se que há uma grande queda ôhmica após o início de descarga dos supercapacitores. Isto representa um alto valor de RES, assim como visto nas análises de impedância. Pode ser observado também que o papel filtro atingiu um menor valor de tensão durante o carregamento.

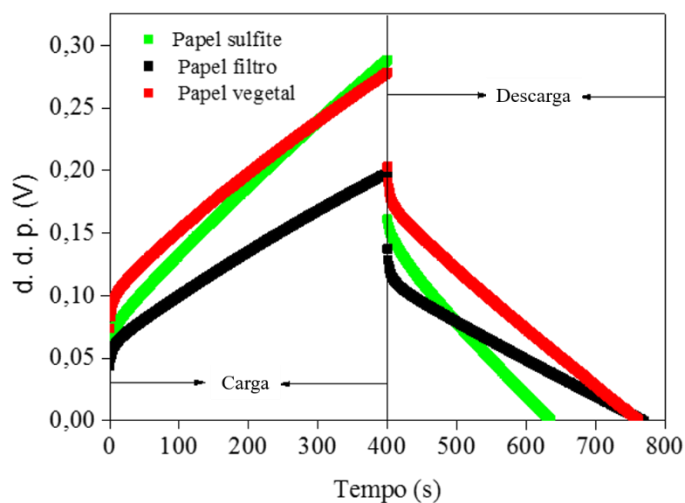


Figura 46. Curvas de carga e descarga galvanostática para os supercapacitores produzidos em papel.

O fato do supercapacitor feito sobre papel filtro atingir menor valor de tensão durante a carga está relacionado com a constante de tempo RC. Foi apresentado anteriormente que o supercapacitor em papel filtro apresenta menor RES, que neste caso representaria a resistência R da constante de tempo RC. Então, o motivo dele demorar mais para atingir o mesmo valor de tensão de carga dos outros está relacionado com sua maior capacitância.

As capacitâncias específicas obtidas para os supercapacitores de estrutura tipo sanduíche, com eletrodos impressos em papel filtro, sulfite e vegetal, foram, respectivamente, 8 F/g; 2,84 F/g e 3,54 F/g. Como fora discutido anteriormente, o papel filtro possui uma estrutura mais fibrosa, ou seja, mais porosa que os demais papéis. Esta estrutura contribui para que o acesso do eletrólito ao material ativo do eletrodo seja facilitado. Desta forma, as capacitâncias tendem a ser maiores.

Para os outros dois dispositivos, feitos com papel vegetal e sulfite, as capacitâncias obtidas foram bastante próximas. Vale mencionar que a quantidade de material impressa no papel vegetal, 10,7 mg, foi aproximadamente duas vezes maior que a impressa no papel sulfite, 5,7 mg. A quantidade maior de material ativo impresso no papel vegetal fez com que o

dispositivo tivesse apenas uma pequena vantagem sobre a capacitância do papel sulfite, pois, como ele é menos poroso, o eletrólito não tem acesso a todo esse material impresso. A título de comparação, a massa impressa no papel filtro foi de 6,7 mg.

O supercapacitor baseado em papel filtro apresentou valores de 0,15 W/kg e 11 mWh/kg; o baseado em papel sulfite atingiu valores de 0,33 W/kg e 8,1 mWh/kg e o capacitor feito sobre papel vegetal exibiu valores de 0,11 W/kg e 9,4 mWh/kg, para as potências e energias específicas calculadas.

É sabido que a potência e a energia de um dispositivo armazenador de energia dependem muito do potencial máximo de operação do dispositivo. Nas medidas de carga e descarga realizadas, não foi possível analisar qual seria a janela de tensão máxima de operação do dispositivo, devido ao modo como os estudos foram realizados. Para chegar neste valor corretamente, medidas de voltametria cíclica devem ser realizadas para determinar a corrente mais adequada para ser usada no processo de carga/descarga dos dispositivos.

Outro fator de grande importância na obtenção da potência é o valor da RES. Como para os dispositivos estudados este valor é bastante alto, a potência tende a ser pequena, ou seja, boa parte da energia armazenada pelo supercapacitor se perde por efeito joule.

