



**PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS**



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Denis Fernando Alvarenga

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS FLEXÍVEIS DE NANOTUBOS DE
CARBONO/NANOFIBRILAS DE CELULOSE PARA APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES REDOX**

Belo Horizonte - MG

2021

Denis Fernando Alvarenga

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS FLEXÍVEIS DE NANOTUBOS DE
CARBONO/NANOFIBRILAS DE CELULOSE PARA APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES REDOX**

Dissertação apresentada ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Belo Horizonte - MG

2021

***Este trabalho foi desenvolvido sob a orientação do Prof.
Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega e coorientação do
Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall (UFMG).***

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – REFERENCIAL TEÓRICO	14
1. INTRODUÇÃO	15
1.1 ARMAZENAMENTO ELETROQUÍMICO DE ENERGIA.....	16
1.2 SUPERCAPACITORES	24
1.3 SUPERCAPACITORES BASEADOS EM ELETROLITOS REDOX	31
1.4 BUCKYPAPERS DE NANOTUBOS DE CARBONO APLICADOS COMO ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES	35
 CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....	 42
2. OBJETIVOS	43
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	43
 CAPÍTULO 3 – EXPERIMENTAL	 44
3. EXPERIMENTAL.....	45
3.1 OBTENÇÃO DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE (NFCs)	45
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NFCs.....	47
3.2.1 Microscopia Ótica (MO)	47
3.2.2 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)	47
3.2.3 Preparo de filmes de NFCs.....	47
3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47
3.3 PREPARO DOS BPs	48
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BPs	48
3.4.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	49
3.4.2 Determinação da área superficial específica e do volume de poros	49
3.4.3 Análise termogravimétrica (TG)	49
3.4.4 Resistividade elétrica via método da sonda de 4 pontas	49
3.4.5 Ângulo de contato	50
3.4.6 Ensaio mecânico.....	50
3.5 MONTAGEM DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS	50
3.6 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS	51
 CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO: Caracterização e estudo das propriedades físico-químicas dos Buckypapers.....	 53
4. CARACTERIZAÇÃO DOS BUCKYPAPERS	54
4.1 NANOFIBRILAS DE CELULOSE.....	54
4.2 BUCKYPAPERS.....	58

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo eletroquímico e avaliação de desempenho dos buckypapers como eletrodos de supercapacitores redox-----**67**

5. ESTUDO ELETROQUÍMICO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS BUCKYPAPERS COMO ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES REDOX.....68

5.1 ESTUDO DOS ELETRODOS COMPÓSITOS EM ELETRÓLITO REDOX ALCALINO68

5.2 ESTUDO DOS ELETRODOS COMPÓSITOS EM ELETRÓLITO REDOX ÁCIDO.....78

5.3 CICLABILIDADE DOS SCs REDOX86

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....89

6. CONCLUSÕES90

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS91

7. REFERÊNCIAS.....92

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1: Representação esquemática de uma bateria de íons-Lítio	19
Figura 1.2: Representação esquemática de uma célula a combustível de hidrogênio	20
Figura 1.3: Representação esquemática de um capacitor eletroquímico	22
Figura 1.4: Diagrama de Ragone para capacitores eletrostáticos, capacitores eletroquímicos, baterias e células a combustível	23
Figura 1.5: Representação esquemática de um capacitor eletrostático do tipo placas paralelas.....	24
Figura 1.6: Representação esquemática de um capacitor eletrolítico	26
Figura 1.7: Representação esquemática da distribuição de íons na formação da DCEL na superfície de um metal polarizado.....	27
Figura 1.8: Diferentes formas de carbono usado em supercapacitores variando de 1 a 3 dimensões	28
Figura 1.9: Tipos de supercapacitores: (a) SC convencional simétrico (b) SC com eletrodos contendo grupos redox ativos na sua superfície (c) SC assimétrico com um eletrodo convencional e um eletrodo do tipo bateria e (d) SC simétrico baseado em eletrólitos redox	30
Figura 1.10: Representação esquemática da interface carbono/eletrólito de um SC contendo a hidroquinona como aditivo redox	33
Figura 1.11: Representação esquemática da evolução dos mediadores redox empregados em supercapacitores, sendo que HQ representa Hidroquinona e TEMPO a N-oxil-2,2,6,6 tetrametilpiperidina.....	34
Figura 1.12: Representação esquemática dos NTCs: (a) SWCNT e (b) MWCNT ...	35
Figura 1.13: Representação de um BP de MWCNTs e sua microestrutura observada por MEV	37
Figura 1.14: Estrutura hierárquica da celulose	40
Figura 3.1: (a) Célula eletroquímica-Tipo T (b) BP em formato de disco (c) esquema dos componentes da célula.....	51
Figura 4.1: Imagens de MO das fibras α -NFC, β -NFC e γ -NFC respectivamente em (a), (b) e (c) e MET das mesmas fibras, respectivamente, em (d), (e) e (f).....	55

Figura 4.2: Filmes produzidos a partir das NFCs: (a) α -NFC, (b) β -NFC e (c) γ -NFC	56
Figura 4.3: Espectro de FTIR dos filmes de celulose α -NFC, β -NFC e γ -NFC sendo em (a) 4000-600 cm^{-1} e (b) 1750-1475 cm^{-1}	56
Figura 4.4: ângulo de contato dos filmes de NFC (a) α -NFC, (b) β -NFC e (c) γ -NFC	58
Figura 4.5: Fotografias dos BPs flexíveis: (a) BP/sem celulose, (b) α -BP, (c) β -BP e (d) γ -BP	59
Figura 4.6: Imagens de MEV dos buckypapers (a) α -BP, (b) β -BP, (c) γ -BP e (d) BP/sem celulose.....	59
Figura 4.7: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) e distribuição de tamanho de poros para os diferentes BPs	60
Figura 4.8: Curvas de (a)TGA e (b) dTG dos diferentes BPs	62
Figura 4.9: Ângulo de contato dos compósitos (a) BP/sem celulose, (b) α -BP, (c) β -BP e (d) γ -BP	64
Figura 4.10: Curvas de tensão versus deformação para o BP/sem celulose, α -BP, β -BP e γ -BP.....	65
Figura 5.1: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para as células contendo como eletrodo compósito: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 3,0 M de KOH	68
Figura 5.2: Curvas galvanostáticas obtidas em diferentes valores de corrente para as células contendo (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 3,0 M de KOH	69
Figura 5.3: Dados galvanostáticos dos eletrodos: em (a) Capacitância específica (b) RSE e (c) Eficiência coulômbica em função da corrente aplicada	70
Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para as células contendo como eletrodo compósito: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP e como eletrólito a solução de 0,1 M de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em 3,0 M de KOH	72
Figura 5.5: Linearização das correntes de pico anódico e catódico a partir dos dados VC dos eletrodos compósitos: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 0,1 M de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/3,0$ M de KOH.....	74
Figura 5.6: Curvas galvanostáticas obtidas em diferentes valores de correntes para as células contendo os eletrodos (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 0,1 M de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/3,0$ M de KOH.....	76

Figura 5.7: Dados galvanostáticos dos eletrodos: em (a) Capacitância específica (b) RSE e (c) Eficiência coulombica em função da corrente aplicada	76
Figura 5.8: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para as células contendo como eletrodo compósito: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 1,0 M de H_2SO_4	79
Figura 5.9: Curvas galvanostáticas obtidas em diferentes valores de corrente para as células contendo (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 1,0 M de H_2SO_4	80
Figura 5.10: Dados galvanostáticos dos eletrodos: em (a) Capacitância específica (b) RSE e (c) Eficiência coulombica em função da corrente aplicada	81
Figura 5.11: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para as células contendo como eletrodo compósito: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP imersos em 0,07 M de AM/1,0 M de H_2SO_4	83
Figura 5.12: Linearização das correntes de pico anódico e catódico a partir dos dados VC dos eletrodos compósitos: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 0,07 M de AM/1,0 M de H_2SO_4	84
Figura 5.13: Curvas galvanostática obtidas em diferentes valores de corrente para as células contendo (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 0,07 M de AM/1,0 M de H_2SO_4 .	85
Figura 5.14: Dados galvanostáticos dos eletrodos: em (a) Capacitância específica (b) Resistencia e (c) Eficiência coulombica em função da corrente aplicada	85
Figura 5.15: Retenção da capacitância e eficiência coulômbica das células ao longo da ciclagem à 10 mA: em (a) e (b) os resultados para as células contendo 0,1 M de $K_4[Fe(CN)_6]/3,0$ M de KOH e (c) e (d) as células contendo 0,07 M AM/ 1,0 M H_2SO_4	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Valores das áreas superficiais específicas e dos volumes totais de poros para os diferentes BPs	61
Tabela 4.2: Valores de resistividade e condutividade dos materiais eletródicos	63
Tabela 5.1: Razões entre as correntes de pico e seus potenciais de separação extraídos dos voltamogramas cíclicos para todos os eletrodos em 0,1 M de $K_4[Fe(CN)_6]$ /3,0 M de KOH em diferentes velocidades de varredura	75
Tabela 5.2: Razões entre as correntes de pico e seus potenciais de separação extraídos dos voltamogramas cíclicos para todos os eletrodos em 1,0 M de H_2SO_4 em diferentes velocidades de varredura	80
Tabela 5.3: Tamanho dos íons solvatados e suas mobilidades iônicas	81
Tabela 5.4: Parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos para os três eletrodos em 0,07 M de AM/1,0 M de H_2SO_4 em diferentes velocidades de varredura.....	84

ABREVIATURAS

AM: azul de metileno

ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica

BET: Brunauer, Emmet e Teller

BJH: Barret-Joyner-Halenda

BP: buckypaper

CA: carvão ativado

C_{esp}: capacitância específica

Co-Al-HDL: hidróxido duplo lamelar de cobalto e alumínio

CVD: deposição química de vapor

DCEL: dupla camada elétrica

DMFC: célula a combustível de metanol direto

FTIR: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

HQ: hidroquinona

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LI: líquido iônico

MET: microscopia eletrônica de transmissão

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MO: microscopia ótica

MWCNTs: *multi-walled carbon nanotubes*

NFC: nanofibrilas de celulose

NTC: nanotubos de carbono

ONU: Organização das Nações Unidas

PANI: polianilina

PEH: plano exterior de Helmholtz

PEMFC: célula a combustível do tipo membrana polimérica

PIH: plano interno de Helmholtz

RSE: resistência em série equivalente

SC: supercapacitor

SMES: armazenamento de energia magnética

SOFC: célula a combustível de óxido sólido

SWCNTs: *single-walled carbon nanotubes*

TEMPO: *2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl*

TG: análise termogravimétrica

VC: voltametria cíclica

ϵ : eficiência coulômbica

RESUMO

Atualmente, os supercapacitores (SCs) se destacam por serem dispositivos de armazenamento de energia com alta densidade de potência. Entretanto, para maximizar seu nicho de aplicações, muitos esforços tem sido feitos para aumentar sua densidade de energia frente as baterias e células a combustível. Além disso, com a crescente demanda por dispositivos eletrônicos miniaturizados, finos e flexíveis, o desenvolvimento de materiais eletródicos que atendam a essas características é necessário. Neste trabalho foram desenvolvidos eletrodos finos e flexíveis, denominados *buckypapers* (BPs), compostos por nanotubos de carbono/nanofibrilas de celulose (NTC/NFC), na razão mássica de 1:1, para aplicação em SCs redox. As NFCs utilizadas, α -NFC, β -NFC e γ -NFC, foram obtidas, respectivamente, a partir de três matrizes celulósicas distintas: *Eucalyptus sp*, *Pinus sp* e *Bambusa vulgaris*. A incorporação desses componentes celulósicos, de baixo custo e biodegradáveis, foi realizada para a otimização de propriedades mecânicas e superficiais dos BPs. Os filmes foram avaliados também quanto as suas propriedades morfológicas, térmicas e elétricas. Como resultado, todos os BPs apresentaram estabilidade térmica até 132 °C, condutividade elétrica superior a 0,15 S cm⁻¹ e um aumento de 125% na resistência à tração e 67% na tensão máxima de ruptura, frente a um BP/sem celulose utilizado como referência. Finalmente, os BPs foram analisados como eletrodos de SCs redox em dois meios: um alcalino contendo o aditivo redox hexacianoferrato(II) de potássio (0,1 M K₄[Fe(CN)₆]/3,0 M KOH); e em meio ácido contendo azul de metileno (AM como aditivo (0,07 M AM/1,0 M H₂SO₄). Todos os BPs, α -BP, β -BP e γ -BP, preparados com as diferentes NFCs são estáveis nos eletrólitos ácido e básico e capazes de mediar a transferência de elétrons dos aditivos redox. A célula construída com γ -BP imerso no eletrólito redox alcalino destaca-se com uma capacitância específica (a nível de eletrodo) de 167,64 F g⁻¹ (a 5 mA), com uma retenção de capacitância de 98,15% após 12000 ciclos de carga/descarga galvanostática. Empregando o eletrólito redox ácido, o melhor desempenho em termos de capacitância específica foi obtido para o α -BP (40,85 F g⁻¹ a 5 mA), com retenção de capacitância de 80,53% após 12000 ciclos.

Palavras chave: Supercapacitores; *Buckypapers*; Nanofibrilas de celulose; Nanotubos de carbono; Eletrólitos redox

ABSTRACT

Currently, supercapacitors (SCs) stand out for being energy storage devices with high-power density. However, to maximize their niche of applications, many efforts have been made to increase their energy density, compared to batteries and fuel cells. Furthermore, with the growing demand for miniaturized, thin and flexible electronic devices, the development of electrode materials that have these characteristics is necessary. In this work, thin and flexible electrodes were developed, called buckypapers (BPs), composed of carbon nanotubes/cellulose nanofibrils (CNT/CNF), in a 1:1 mass ratio, for application in redox SCs. The CNFs used, α -CNFs, β -CNFs and γ -CNFs, were obtained, respectively, from three different cellulosic matrices: *Eucaliptus sp*, *Pinus sp* and *Bambusa vulgaris*. The incorporation of these low-cost and biodegradable cellulosic components was carried out to optimize the mechanical and surface properties of BPs. The morphological, thermal and electrical properties of the films were also evaluated. As a result, all BPs showed thermal stability up to 132 °C, electrical conductivity greater than 0.15 S cm⁻¹, and an increase of 125% in tensile strength and 67% in maximum tensile strength, compared to a BP/without cellulose used as reference. Finally, the BPs were analyzed as redox SCs electrodes in two media: one of them an alkaline medium containing the redox additive potassium hexacyanoferrate(II) (0.1 M K₄[Fe(CN)₆] in 3.0 M KOH) and the other, an acidic medium containing methylene blue MB as an additive (0.07 M MB in 1.0 M H₂SO₄). All BPs, α -BP, β -BP, and γ -BP, prepared with the different CNFs are stable in acid and basic electrolytes and can mediate the electron transfer from the redox additives. The cell constructed with γ -BP immersed in alkaline redox electrolyte stands out with a specific capacitance (at electrode level) of 167.64 F g⁻¹ (a 5 mA), with capacitance retention of 98.15% after 12000 galvanostatic charge/discharge cycles. Using the acid redox electrolyte, the best performance in terms of specific capacitance was obtained for α -BP (40.85 F g⁻¹ to 5 mA), with 80.53% capacitance retention after 12000 cycles.

Keywords: Supercapacitors; Buckypapers; Cellulose nanofibrils; Carbon nanotubes; Redox electrolytes

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega por sinalizar o caminho, compartilhar seu conhecimento, por ter acompanhado tão de perto o meu trabalho, ensinando-me a fazer ciência.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall (UFMG) pela coorientação e por sua disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Mário Guimarães Júnior (CEFET-MG/Araxá) pela colaboração no preparo e disponibilização das nanofibrilas de celulose.

À Dr. Mayara Cele Gonçalves Santos por sua total disponibilidade, colaboração e amizade.

Ao Dr. Thiago Henrique Rodrigues da Cunha e ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano-UFMG) pela colaboração no preparo dos *Buckypapers*.

Ao Departamento de Química e Centro de Microscopia da UFMG pelo suporte para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono -INCT.

Ao CEFET, ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais e à Rede Mineira de Química por todo o suporte oferecido, tornando possível a conclusão deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora pela avaliação criteriosa e pelas contribuições a este trabalho.

Aos meus colegas do Grupo de Supercapacitores (Lab.133) por toda colaboração acadêmica e pela companhia, tornando essa jornada mais prazerosa.

A minha mãe, meus irmãos e, de forma especial, a Alequine por ser porto.

CAPÍTULO 1

Referencial Teórico

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, há um amplo consenso em nossa sociedade sobre a necessidade de atendermos a uma agenda de sustentabilidade energética frente aos problemas ambientais provocados pelas mudanças climáticas. De acordo com o relatório da ONU apresentado durante a Cúpula de Ação Climática ocorrida em Nova York em 2019, intitulado *United in Science*, as mudanças climáticas que estão ocorrendo terão impacto bastante prejudiciais para as futuras gerações. Esse relatório faz um panorama sobre a situação atual do mundo, destacando, dentre outros, o aumento da temperatura média global que está em torno de 1,1 °C em relação aos tempos pré-industriais, e o acelerado crescimento das emissões de CO₂, batendo o recorde de 37 bilhões de toneladas em 2018 [1].

Somando-se a isso, há também a escassez de combustíveis não renováveis, como os fósseis, que representam cerca de 80% de toda matriz energética global [2]. Numa tentativa de contornar essa situação, o setor de energia elétrica já registra uma contínua demanda de produção de energia limpa, numa progressiva transição para uma matriz energética mais diversificada para as próximas décadas, fazendo uso, por exemplo, da energia eólica e a solar.

Essas fontes se caracterizam por serem renováveis, ou seja, são reabastecidas naturalmente e sua disponibilidade dependem de fenômenos de sazonalidade, sendo assim, intermitentes. Essa última característica não impediu que sua demanda crescesse no mundo. Em 2018, o setor de energia elétrica registrou um aumento, a nível mundial, de 7% em geração de energia renovável em comparação ao ano anterior. Além disso, atualmente, esse tipo de energia representa 25% da produção mundial. A expectativa é de que, em 2050, em um cenário de produção de energia totalmente renovável, a energia solar e a eólica irão liderar a transição com percentuais de produção de, respectivamente, 69% e 18% da energia total produzida no mundo [3].

No Brasil estão concentradas as maiores fontes renováveis do mundo, com abundância de recursos primários de energia, tais como rios, ampla incidência de luz solar e ventos fortes, representando grande potencial para produzir energia a partir dessas fontes. Entretanto, conforme o boletim de informações gerenciais da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), no primeiro trimestre de 2019, as fontes geradoras de energia solar e eólica, por exemplo, contribuíram juntas com um

percentual de apenas 5,9% da matriz energética brasileira, indicando que ainda há muito a ser explorado dessas fontes [4].

Quando se trata de energias renováveis, é estratégico pensar no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia. Essa necessidade se deve à característica intermitente dessas fontes. Assim, quando houver redução na intensidade dos ventos ou baixa incidência solar, a energia armazenada em tais dispositivos irá suprir a demanda, permitindo a continuidade do fornecimento de carga e contornando fenômenos sazonais. Além disso, os dispositivos de armazenamento também devem ser empregados para o nivelamento da transmissão de energia [5].

Novos dispositivos de armazenamento de energia também são fundamentais para o desenvolvimento de setores como a eletrônica, que lança no mercado produtos portáteis, como *tablets*, celulares e *notebooks* cada vez mais leves, finos e compactos. Tais equipamentos requerem uma fonte de alimentação que se torne mais leve, flexível, com alta capacidade de armazenamento e com boa ciclabilidade [6]. Além da eletrônica, setores como o de transportes também se destacam por demandarem novas tecnologias para armazenar energia em veículos híbridos ou totalmente elétricos, o que reduziria drasticamente as emissões de CO₂ pela queima de combustível [7].

Devido a tais demandas e tendo em vista que a área de armazenamento de energia é um ramo estratégico para o governo brasileiro para auxiliar o sistema elétrico do país [8], faz-se necessária a criação de materiais viáveis para fomentar a geração de energia limpa e sustentável. Por essa razão, o presente trabalho busca contribuir no desenvolvimento de materiais que poderão ser utilizados em dispositivos de estocagem eletroquímica de energia, especificamente, em supercapacitores redox.

1.1 Armazenamento eletroquímico de energia

A busca por métodos eficazes de armazenamento de energia para uso sob demanda vem sendo cada vez mais incentivada pelo setor elétrico brasileiro, que procura ampliar sua capacidade de gerar, armazenar e distribuir energia elétrica [8,9]. O armazenamento de energia pode sanar demandas como a estabilização das variações de tensão nas redes de distribuição ou eliminação de sobrecargas nas linhas de transmissão.

Atualmente as tecnologias utilizadas para armazenar energia são: volantes de inércia, ar comprimido, bombeamento hidráulico, energia via armazenamento térmico, supercondutores de armazenamento de energia magnética (SMES), capacitores, células a combustível, baterias e supercapacitores (SCs) [10]. Sendo que cada tecnologia apresenta suas vantagens e desvantagens, a depender de onde serão aplicadas, cabendo ao usuário a avaliação de qual tecnologia melhor se adequa a determinado sistema ou dispositivo.

Por exemplo, no armazenamento de energia por ar comprimido há a necessidade de instalação de uma central a gás conjuntamente com reservatórios artificiais, o que limita o uso desse tipo de sistema a aplicações de pequena ou média escala. Já os volantes de inércia têm a taxa de autodescarga na ordem de 20% da capacidade armazenada por hora, tornando-os limitados às aplicações de armazenamento com altas demandas de potência [11]. Além dos SMES que necessitam de criogenia para manter a supercondutividade e, por isso, apresentam alto custo de manutenção, com gastos que podem chegar a \$10 000 por kW [12].

Em contrapartida, dispositivos eletroquímicos, como baterias e SCs, demonstram grande potencial para a alimentação de energia de aparelhos eletrônicos portáteis, veículos elétricos, satélites, em sistemas de energia eólica e solar [5]. Um dos motivos que explica a gama de aplicabilidades dos dispositivos eletroquímicos é a possibilidade de serem estudados e desenvolvidos a partir dos mais variados materiais, com alta eficiência energética, com baixo custo e sustentáveis.

Uma outra vantagem dos dispositivos eletroquímicos é a possibilidade de associação de células com diferentes mecanismos de armazenamento em um único sistema. Por exemplo, associar baterias e SCs pode ser bastante promissor, em que a bateria irá garantir a demanda de energia e o SC irá suprir os picos de potência, podendo, inclusive, aumentar a vida útil da bateria [13].

Nesse contexto, é interessante conhecer os três dispositivos eletroquímicos principais: baterias, as células a combustível e os SCs ou capacitores eletroquímicos. Eles têm como características comuns serem constituídos por dois eletrodos em contato com uma solução eletrolítica. Entretanto, os processos de acúmulo de carga ocorrem na interface eletrodo/eletrolito para os SCs e células a combustível e, no caso das baterias, ocorrem em toda a extensão mássica do material eletródico [14].

A respeito das baterias, elas são caracterizadas por apresentarem os seguintes componentes básicos: dois eletrodos, um eletrólito, um separador e um circuito

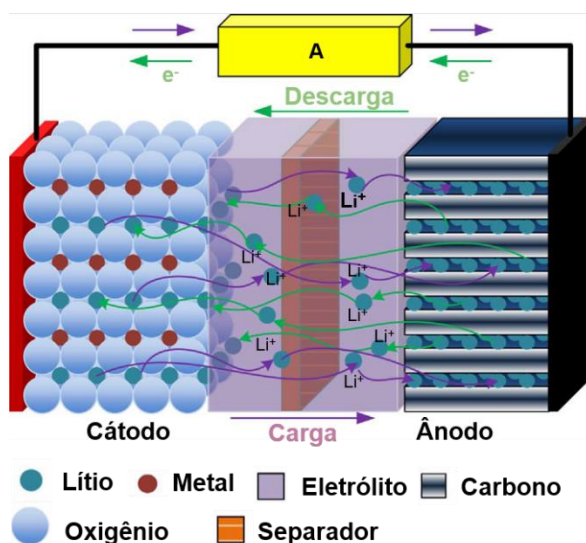
elétrico externo, formando um sistema fechado de conversão da energia química em energia elétrica. Nesse sistema, durante o processo de descarga, o material ativo do eletrodo negativo (ânodo) sofre oxidação com a perda de elétrons para o circuito externo, já o material ativo do eletrodo positivo (cátodo) sofre redução ao receber elétrons do circuito externo. Além disso, o separador, imerso no eletrólito, fica posicionado entre os eletrodos para impedir o contato elétrico entre cátodo e ânodo, evitando curtos-circuitos. Essa separação, contudo, não compromete a manutenção da eletroneutralidade do sistema, ao permitir a migração de íons no seio da solução [14].

É importante mencionar que as baterias podem ser classificadas como primárias e secundárias. Assim, nas baterias primárias, também chamadas de pilhas, ocorre uma transformação irreversível no material ativo dos eletrodos, levando-as ao esgotamento e impossibilitando-as de serem recarregadas. Por outro lado, nas baterias secundárias – cujas reações eletroquímicas são reversíveis – é possível o recarregamento por meio de uma corrente aplicada no sentido contrário ao fluxo elétrico de descarga [15].

A pilha de Leclanché é o principal exemplo de bateria primária. Criada em 1866, essa célula foi comercializada mundialmente [15]. Ela é constituída por um ânodo de zinco metálico, uma mistura de dióxido de manganês/carbono como eletrodo positivo (cátodo) e uma pasta de cloreto de amônio, óxido de manganês e cloreto de zinco como eletrólito. Tal sistema $(\text{Zn(s)}|\text{ZnCl}_2(\text{aq}),\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})|\text{MnO}_2(\text{s}),\text{C(s)})$ opera com uma tensão de 1,5 V e é precursor da pilha alcalina comercializada atualmente, sendo ambas amplamente aplicadas em lanternas, calculadoras, brinquedos, controle remoto para televisores, dentre outros aparelhos [16].

Considerando as baterias secundárias, temos as do tipo íons-lítio como uma das tecnologias mais avançadas, conforme a representação feita na **Figura 1.1**.

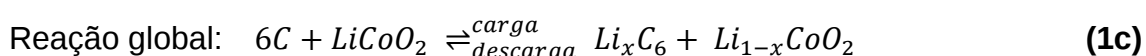
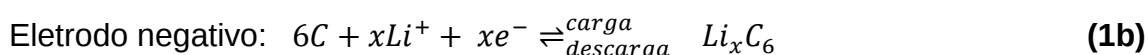
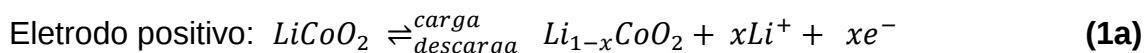
Figura 1.1: Representação esquemática de uma bateria de íons-Lítio



Fonte: adaptada de [17].

Nas baterias de íons-lítio, os Li^+ presentes no eletrólito acessam de forma reversível a estrutura cristalina do ânodo e do cátodo, num processo conhecido como inserção/extração. Na etapa de descarga, por exemplo, ocorre a redução de sítios redox no cátodo, simultaneamente com a inserção de Li^+ em sua estrutura cristalina (mantendo o material eletricamente neutro). Já, no ânodo, a oxidação dos sítios ativos é acompanhada pela extração de íons Li^+ . Todo o processo de oxirredução dos sítios ativos nos materiais de eletrodo – e consequente transferência de elétrons para o circuito externo – ocorre simultaneamente com os processos de inserção/extração de lítio na estrutura dos materiais ativos dos eletrodos [16].

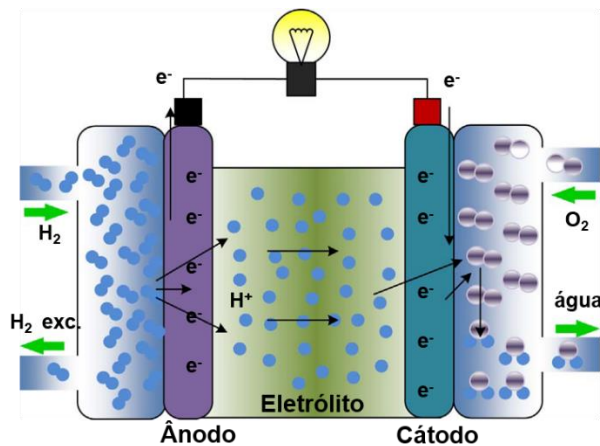
Uma configuração comum utilizada para a bateria de íons-lítio comercial é o uso do grafite como ânodo e o óxido de cobalto e lítio (LiCoO_2) como cátodo. As semi-reações e reação global dessa bateria convencional podem ser representadas conforme as equações **(1a, 1b e 1c)**.



Outro dispositivo de armazenamento de energia similar as baterias são as células a combustível, isso porque elas também geram energia elétrica a partir da

conversão de energia química de reações de oxirredução. Entretanto, ao contrário das baterias, as células a combustível comumente são sistemas abertos que trabalham com um fluxo contínuo de reagentes [14]. A **Figura 1.2** representa uma célula a combustível de hidrogênio.

Figura 1.2: Representação esquemática de uma célula a combustível de hidrogênio



Fonte: adaptada de [17].

Essa célula apresenta como componentes principais: dois eletrodos de difusão gasosa, sendo um ânodo e um cátodo e um eletrólito para o fluxo iônico. No ânodo ocorre a oxidação do gás combustível (H_2) gerando prótons – com liberação de elétrons para o circuito externo; enquanto que no cátodo ocorre a redução do comburente (O_2) com formação de água [18]. As **equações** das etapas de decomposição do hidrogênio (**2a, 2b e 2c**) e da redução do oxigênio (**3a, 3b, 3c e 3d**) podem ser representadas como sendo:

(ânodo):



(cátodo):





Há três tipos importantes de células a combustível: as PEMFC, as de metanol direto (DMFC) e as de óxido sólido (SOFC). Elas são classificadas de acordo com a faixa de temperatura de operação e o tipo de eletrólito utilizado. As PEMFC são as células que operam na faixa de 60 a 90 °C, trocam prótons e tem como vantagem alcançar altas densidades de energia. Suas aplicações possíveis são em veículos automotores e espaçonaves. Entretanto elas apresentam como desvantagens o custo com a aquisição da membrana e de gás hidrogênio de alta pureza e, por trabalharem em temperaturas mais baixas, precisam utilizar catalisador que pode sofrer contaminação por CO [14,18].

As células DMFC são similares às PEMFC, tendo como diferença, o tipo de combustível. Nesse caso, é utilizado o metanol que é passível de oxidação anódica direta. Essas células se caracterizam também por funcionar melhor entre 60 e 90°C e por trocarem prótons. As DMFC apresentam algumas vantagens, como a conversão direta de combustível, a cinética do eletrodo e a eliminação de etapas de pré-reforma do metanol. Todavia, verificam-se também características desfavoráveis, dentre elas, a baixa eficiência energética, a formação de intermediários de reação estáveis, as altas massas de catalisador, a fuga de metanol para o lado catódico (reduzindo a eficiência do processo) e os riscos de se trabalhar com metanol (tóxico e inflamável) [14].

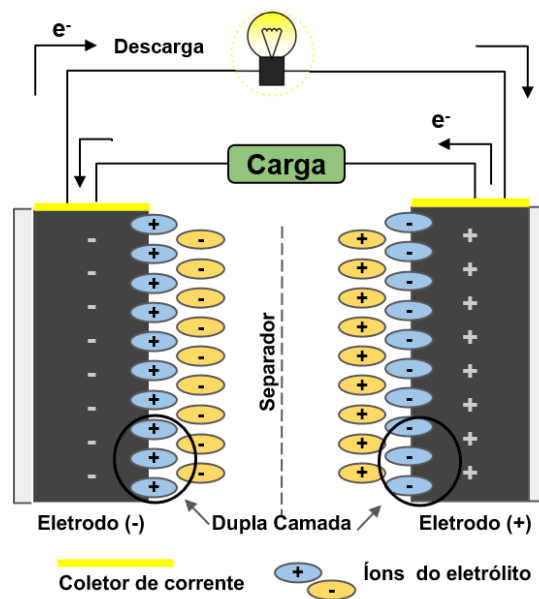
Já as SOFC, que utilizam hidrocarbonetos como combustível e um eletrólito de ZrO_2 , transportam O^{2-} e atuam bem na faixa de temperaturas de 800 a 900 °C. Os pontos positivos de seu uso se devem a alta eficiência e a reforma do combustível que pode ser feita na própria célula. Entretanto, a alta resistência se apresenta como uma desvantagem, assim como a expansão térmica e a necessidade de pré-reforma. Sua aplicabilidade pode ser feita na implantação em unidades estacionárias, entre 100 a centenas de kW, e na cogeração de eletricidade e calor [14,18].

Vale ressaltar que as células a combustível são muito úteis para sistemas que demandam grandes quantidades de energia elétrica, na ordem de megawatts, uma vez que sua potência e energia são determinadas pelo tamanho do tanque reservatório de combustível (quanto mais combustível tiver disponível, maiores quantidades de energia poderão ser produzidas). Sendo um dispositivo adequado

para ser implementado como fonte de energia estacionária para centrais elétricas, onde é possível ter um espaço suficiente para grandes tanques de combustível.

Por fim, os supercapacitores, diferentemente das baterias e células a combustível (que geram energia a partir de reações de oxirredução), acumulam carga através da eletrossorção de íons na interface dos eletrodos, formando uma dupla camada elétrica (DCEL) (**Figura 1.3**). Logo, nos SCs, o mecanismo tem natureza eletrostática durante o carregamento/descarregamento do dispositivo [19].

Figura 1.3: Representação esquemática de um capacitor eletroquímico

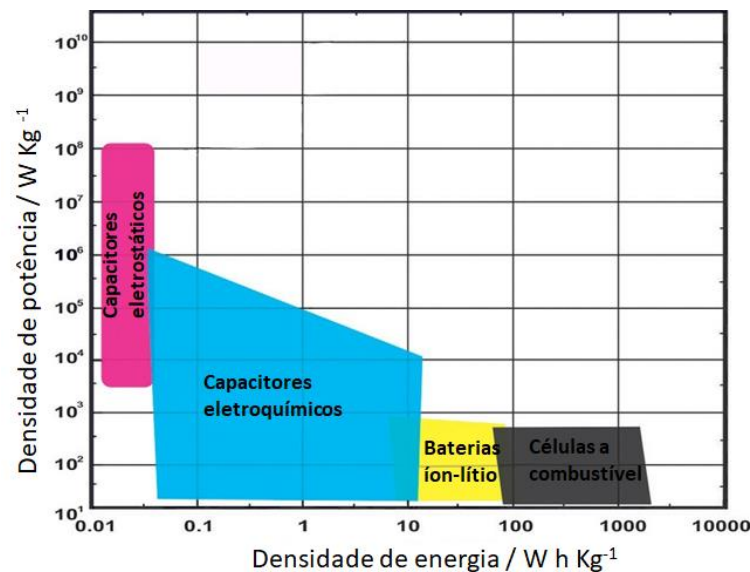


Fonte: Próprio autor.

Os componentes básicos de um supercapacitor carregado são: um eletrodo positivo deficiente de elétrons, um segundo eletrodo, agora negativo e com excesso de elétrons, eletrólito, um separador e coletores de corrente conectados a um circuito externo. Nesse dispositivo, durante o processo de descarga, a DCEL formada fornece a energia necessária para a geração de corrente no circuito externo.

Dois parâmetros são importantes na comparação do desempenho dos dispositivos eletroquímicos: a *densidade de energia* ou *energia específica* e a *densidade de potência* ou *potência específica*. O primeiro representa a quantidade de energia armazenada por massa ativa (W h Kg^{-1}), já o segundo representa o quão rápida essa energia pode ser disponibilizada num certo intervalo de tempo (W Kg^{-1}) [20]. A **Figura 1.4** traz o diagrama de Ragone que compara esses dispositivos de acordo com seus valores de densidades de energia e potência.

Figura 1.4: Diagrama de Ragone para capacitores eletrostáticos, capacitores eletroquímicos, baterias e células a combustível



Fonte: Adaptada de [21].

Dentre os dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica, as células a combustível se destacam pelas maiores energias específicas (entre 10^2 a 3×10^3 W h kg⁻¹), sendo úteis em aplicações como: espaçonaves, unidades estacionárias de geração de energia e na cogeração de eletricidade e calor [18]. Já as atuais baterias de íons-lítio possuem densidades de energia na faixa de 10 a 10^2 W h kg⁻¹, sendo utilizadas, no setor da eletrônica (em *notebooks*, *tablets*, celulares, câmeras digitais), no ramo de transportes (em bicicletas e carros elétricos), no setor industrial (em ferramentas elétricas automáticas), entre outros [15]. E, finalmente, os supercapacitores com densidades menores de energia (entre 6×10^{-2} a 10 W h kg⁻¹), se comparados com as baterias e as células a combustível, mas que superam os capacitores eletrostáticos em cerca de 1000 vezes. Já em termos de potência específica os SCs se destacam, podendo gerar até 10^6 W kg⁻¹ o que os tornam altamente promissores em aplicações com altas demandas de pico, como em sistemas de abertura/fechamento de portas de aeronaves, em sistemas *nobreak*, em radar de alta potência para observação da Terra, em propulsão elétrica para reposicionar e descomissionar satélites ou, ainda, em sistemas de fornecimento primário de energia em veículos elétricos ou híbridos [22].

Essas diferenças entre as densidades de energia e potência dos dispositivos eletroquímicos citados são decorrentes de seus distintos mecanismos de acúmulo de

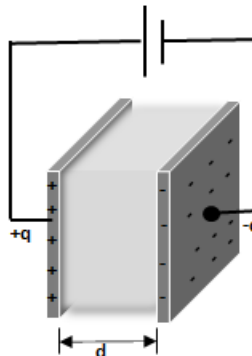
carga. A baixa densidade de potência apresentada pelas células a combustível e baterias está associada, dentre outros fatores, à cinética lenta das reações de oxirredução, se comparada ao mecanismo puramente capacitivo nos SCs [23].

Outro parâmetro interessante a ser mencionado é a ciclabilidade dos dispositivos eletroquímicos. Enquanto as baterias de íons-lítio se limitam a cerca de 2000 ciclos de vida (cargas/descargas profundas), os SCs podem superar os 100 000 [24], sendo estes, então, promissores em aplicações que demandam durabilidade.

1.2 Supercapacitores

Um **capacitor** é um dispositivo capaz de armazenar energia por meio do acúmulo de carga eletrostática. Um dos tipos de capacitores mais comuns são os capacitores eletrostáticos de placas planas, ilustrado na **Figura 1.5**.

Figura 1.5: Representação esquemática de um capacitor eletrostático do tipo placas paralelas



Fonte: Próprio autor.

Nesse tipo de dispositivo são utilizadas duas placas metálicas separadas a uma distância d , por um material dielétrico (isolante) tal como vidro ou cerâmica. As placas podem ser polarizadas por meio da aplicação de uma diferença de potencial, fazendo com que uma fique carregada positivamente, com uma carga $+q$, e a outra fique carregada com uma carga de mesmo módulo, porém de sinal contrário, $-q$, gerando um campo eletrostático entre elas [25].

A quantidade de carga (Q) armazenada no capacitor é proporcional ao produto da tensão (V), na qual o dispositivo é submetido, pela constante de proporcionalidade denominada Capacitância (C), conforme a equação (4).

$$Q = CV \quad (4)$$

No Sistema Internacional a capacitância é expressa em Farad (F), sendo que 1 Farad corresponde a 1 Coulomb por Volt (1 C V^{-1}). Essa capacitância é uma propriedade dependente do produto entre a permissividade elétrica no vácuo ($\epsilon_0 = 8,9 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), a constante dielétrica (ϵ_r) do material isolante e a área geométrica (A) das placas metálicas, dividido pela distância entre elas (d), conforme a equação (5).

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \cdot A}{d} \quad (5)$$

Já, em termos de energia potencial elétrica (E), a energia estocada no capacitor (em Joules) é proporcional à capacitância (C) do dispositivo, conforme a equação (6).

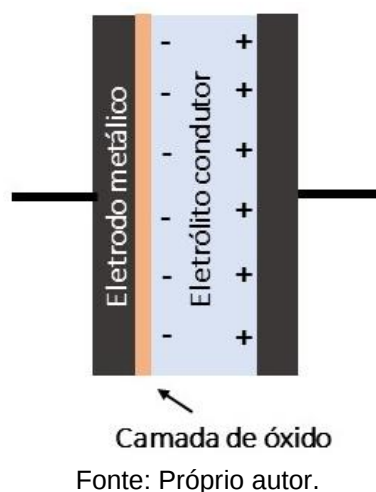
$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (6)$$

Outro parâmetro importante é a potência máxima ($P_{\max}$) do capacitor, ou seja, a energia máxima entregue por unidade de tempo, que pode ser definida pela equação (7); onde R representa a soma de todos os componentes resistivos do capacitor, tais como a resistência intrínseca do material eletródico e do dielétrico e as resistências de contato entre o coletor de corrente e o eletrodo [22]. Assim, quanto mais resistivo for o dispositivo, menos potência ele terá.

$$P_{\max} = \frac{V^2}{R} \quad (7)$$

Outra classe de capacitores são os **capacitores eletrolíticos**, tradicionalmente usados no ramo da eletrônica de potência, sendo constituídos por condutores metálicos em forma de folhas revestidas por uma fina camada de óxido que funciona como dielétrico, além de um eletrólito condutor, normalmente de borato de sódio. Na **Figura 1.6** tem-se uma representação esquemática desse tipo de dispositivo, que é capaz de armazenar dez vezes mais energia que um capacitor eletrostático [26].

Figura 1.6: Representação esquemática de um capacitor eletrolítico



Já, os **capacitores eletroquímicos** ou **supercapacitores**, apesar de também acumularem carga eletrostática, o fazem de maneira diferente dos capacitores de placas paralelas. Enquanto que os capacitores de placas paralelas acumulam, exclusivamente, carga elétrica nas placas, os SCs acumulam carga elétrica no eletrodo equilibrada pela carga iônica do eletrólito na interface eletrodo/eletrólito. Assim, a carga total acumulada no SC é dependente da quantidade de íons (carga iônica) adsorvida nessa interface. Além disso, tal interface tem uma espessura nanométrica, o que é diferente da distância geométrica (poucos centímetros), entre as placas paralelas de um capacitor eletrostático (**Figura 1.3**) [25].

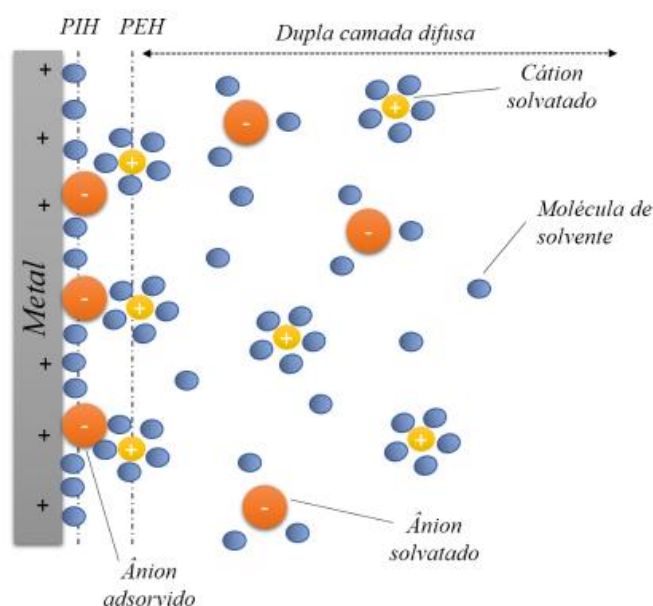
É importante ressaltar que, apesar das diferenças entre o SC e o capacitor eletrostático, as equações **(4)**, **(5)**, **(6)** e **(7)** também são aplicáveis a um SC. Isso porque ambos são dispositivos de armazenamento de energia elétrica via campo eletrostático [25].

A espessura nanométrica da interface eletrodo/eletrólito nos SCs somada à utilização de eletrodos constituídos por materiais à base de carbono, com elevada área superficial ($> 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) fazem com que as variáveis da equação **(5)** sejam otimizadas [27,28] – no qual o termo de área (A) representará a área ativa do material de cada eletrodo e a distância d corresponderá à espessura da dupla camada elétrica formada. Com um valor elevado para A e um valor pequeno para d , o valor da capacitância obtida nos SCs será superior ao valor encontrado para o capacitor de placas paralelas. Portanto, enquanto os capacitores eletrostáticos e eletrolíticos apresentam, respectivamente, capacitâncias volumétricas da ordem de $10^{-4} \text{ F dm}^{-3}$ e

$10^{-3} \text{ F dm}^{-3}$, os supercapacitores conseguem atingir capacitâncias da ordem de 10^3 F dm^{-3} e, conseqüentemente conseguem acumular mais energia na ordem de 30 kJ dm^{-3} [25].

O entendimento da formação e estrutura da dupla camada elétrica é fundamental no desenvolvimento e no avanço da tecnologia dos SCs. Atualmente, o modelo mais aceito para a DCEL é o de Grahame e Bockris, que considera a existência de três regiões que compõem a interface eletrodo/eletrólito [20], conforme representado na **Figura 1.7**.

Figura 1.7: Representação esquemática da distribuição de íons na formação da DCEL na superfície de um metal polarizado

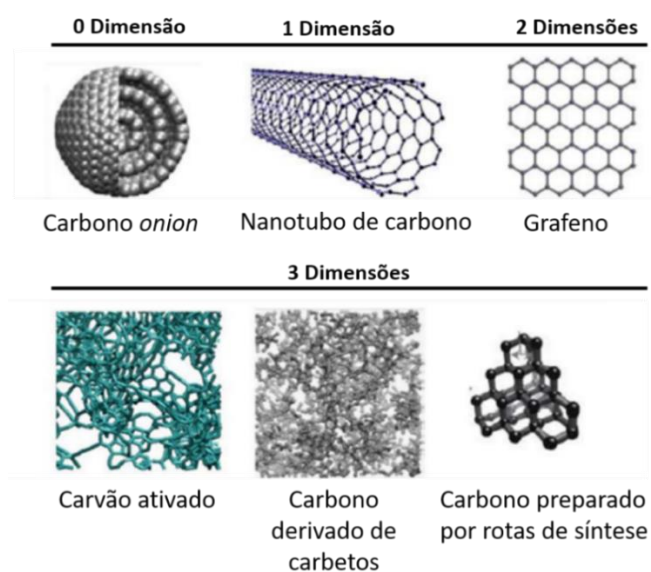


Fonte: Ortega (2017) [20].

Nesse modelo de dupla camada, íons mais próximos do eletrodo estão dessolvatados e eletrossorvidos na superfície do metal, juntamente com algumas moléculas neutras do solvente, compondo um plano de íons e moléculas. Esse plano, mais próximo da superfície metálica polarizada, é chamado de *Plano Interno de Helmholtz (PIH)*. Outro plano que se forma é o *Plano Exterior de Helmholtz (PEH)*, onde íons, agora solvatados, se aproximam e se concentram próximos à superfície polarizada. Por fim, na DCEL há uma terceira região denominada camada difusa, onde íons e contra-íons do eletrólito estão em maior concentração, em relação ao seio da solução eletrolítica, porém sem estruturação local devido ao movimento térmico das espécies [20].

Considerando os principais componentes eletroquimicamente ativos nos supercapacitores, temos os eletrodos e o eletrólito. Na confecção dos eletrodos, os carvões ativados se destacam como os materiais amplamente utilizados em células comerciais, por serem materiais carbonáceos altamente porosos, com grande área superficial específica, serem estáveis eletroquimicamente e possuírem uma condutividade moderada, frente a outros materiais eletródicos [22]. Atualmente, inúmeros materiais à base de carbono têm sido estudados como eletrodos de SCs tais como os carbonos mesoporosos, nanotubos de carbono, materiais grafênicos e os nanocompósitos de carbono. A **Figura 1.8** mostra os diferentes tipos de materiais de carbono usados em SCs, destacando suas formas dimensionais.

Figura 1.8: Diferentes formas de carbono usado em supercapacitores variando de 1 a 3 dimensões



Fonte: Adaptado [22].

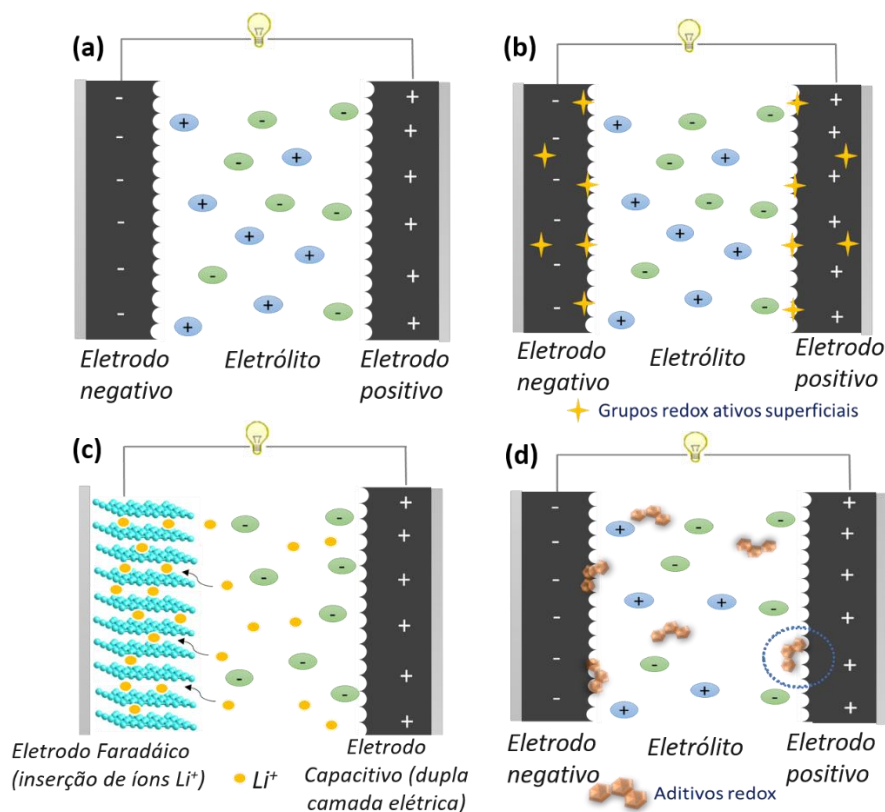
A *primeira geração* de supercapacitores, também chamados de Capacitores de dupla camada elétrica é baseada em dispositivos com eletrodos feitos, exclusivamente, à base de carbonos porosos. Os SCs dessa primeira geração armazenam carga majoritariamente através do mecanismo de DCEL. Com esse mecanismo, os SCs possuem uma cinética de acúmulo de carga superior aos mecanismos de reações redox presentes nas baterias. Além disso, o acúmulo de carga via formação da DCEL não causa transformação química nos eletrodos, permitindo que eles suportem numerosos ciclos de carga/descarga, se comparado às baterias [22].

Um inconveniente desses dispositivos de primeira geração é sua baixa densidade de energia, limitada aos 10 W h kg^{-1} [21]. Logo, uma nova geração de SCs, denominados *supercapacitores de segunda geração*, surgiram com o intuito de superar as limitações de densidade de energia dos SCs convencionais. Essa nova classe de SCs tem sido desenvolvida a partir de novas configurações que empregam como exemplos: eletrodos funcionalizados com grupos redox; combinações de eletrodos capacitivos com eletrodos de tecnologia de baterias; adição de compostos redox ativos no eletrólito. Portanto, nessa segunda geração, tais dispositivos podem ser chamados de *supercapacitores híbridos* [29], mas são também denominados como *pseudocapacitores*, *supercapaterias* ou *supercapacitores redox*. Essas diferentes nomenclaturas surgiram porque esses dispositivos acumulam carga por dois mecanismos: por meio da formação da DCEL (*carga capacitiva*) e via reações de oxirredução (*carga faradáica*). Em um SC híbrido, a capacitância pode ser de 10 a 100 vezes maior que em um SC convencional [22,30].

Os materiais eletródicos empregados em SCs que possuem atividade redox são também conhecidos como materiais pseudocapacitivos. Óxidos metálicos (como óxidos de manganês, ferro, cobalto, rutênio), polímeros condutores tais como a Polianilina (PAni), o Polipirrol (PPy) ou ainda, carbonos funcionalizados figuram entre os principais tipos de eletrodos pseudocapacitivos estudados [31]. Entretanto, tais funcionalizações ou síntese de materiais redox ativos, em sua maioria, apresentam maior custo, baixo rendimento, agregam complexidade ou resultam em materiais que suportam baixo número de ciclos – em relação aos materiais de carbono porosos empregados nos SCs de primeira geração [32].

Outro ponto importante, ao comparar a primeira com a segunda geração de SCs, é que os primeiros dispositivos eram projetados majoritariamente em uma configuração *simétrica*, no qual tanto o eletrodo positivo quanto o eletrodo negativo, eram constituídos pelo mesmo material ativo e ambos com a mesma massa, contendo, obviamente, o mesmo mecanismo de operação. Atualmente, inúmeras configurações de células *assimétricas* têm sido estudadas, como, por exemplo, a combinação de diferentes eletrodos nos polos positivo e negativo das células. Diversos estudos empregam um eletrodo à base de carbono e um segundo baseado em óxido metálico, ou polímero condutor, ou ainda, um material capaz de inserir reversivelmente íons em sua estrutura [29]. A **Figura 1.9** apresenta esquematicamente as diferentes configurações empregadas na construção de SCs.

Figura 1.9: Tipos de supercapacitores: (a) SC convencional simétrico (b) SC com eletrodos contendo grupos redox ativos na sua superfície (c) SC assimétrico com um eletrodo convencional e um eletrodo do tipo bateria e (d) SC simétrico baseado em eletrólitos redox



Fonte: Próprio autor.

Como já mencionado, o eletrólito é um componente importante no SC, sendo o principal responsável por controlar a tensão de trabalho da célula [22]. Normalmente, esse eletrólito é formado por uma mistura de sais, ácidos ou bases fortes dissolvidas em solventes orgânicos ou aquosos. Atualmente, muitos SCs também são estudados empregando líquidos iônicos (LIs) como eletrólitos.

Os eletrólitos orgânicos são os mais empregados em dispositivos comerciais. Esses eletrólitos possuem uma ampla janela de estabilidade eletroquímica (faixa de potencial em que o eletrólito não é degradado) variando entre 2,7 a 3,0 V [33]. Essa janela lhes conferem uma vantagem em relação aos eletrólitos aquosos, que trabalham, comumente, em potenciais próximos a 1,0 V [34]. Porém, os eletrólitos orgânicos possuem características desvantajosas como: volatilidade, toxicidade e inflamabilidade, tornando-os perigosos em condições de sobrepotencial, por exemplo

[33,35]. Os eletrólitos orgânicos comumente empregados são constituídos por acetonitrila, carbonatos de propileno e etileno, como solventes, dissolvendo sais de amônio quaternário ou sais de tetrafluoroborato $[BF_4]^-$ [34].

Quanto aos eletrólitos de LIs, estes normalmente são cátions e ânions orgânicos volumosos e considerados sais líquidos à temperatura ambiente. Os LIs têm como vantagem: baixa pressão de vapor e a não inflamabilidade, além de uma janela de estabilidade eletroquímica maior em relação aos eletrólitos orgânicos, podendo superar os 5,0 V [33]. Entretanto, os LIs apresentam desvantagens como: alto custo de síntese, condutividade de pelo menos uma ordem de grandeza menor – se comparados aos eletrólitos aquosos – e viscosidade elevada, o que aumenta a resistência do dispositivo e compromete a densidade de potência da célula [34]. Dentre os LIs mais usados, destacam-se os constituídos por cátions da classe dos pirrolidínios ou imidazólios e ânions representados por haletos, $[BF_4]^-$, hexafluorofosfato ($[PF_6]^-$), bis(fluorosulfonil)imida (FSI) e bis(trifluorometilsulfonil)imida (TFSI) [36].

Por fim, tem-se os eletrólitos aquosos como uma alternativa interessante, isso porque eles são baratos, seguros e possuem, normalmente, alta condutividade iônica [30,34]. Ademais, os eletrólitos aquosos podem ser formados com a dissolução de uma ampla variedade de espécies químicas inorgânicas comuns em alta concentração. Os ácidos H_2SO_4 e H_3PO_4 , a base KOH e os sais neutros de $NaCl$, KCl e Na_2SO_4 , são os compostos mais empregados no preparo desses eletrólitos para SCs. Entretanto, há algumas desvantagens ao trabalhar com eletrólitos aquosos, com destaque para a estreita janela de estabilidade eletroquímica ($\sim 1,2$ V), limitada pela decomposição da molécula de água com evolução de gases H_2 e O_2 , além da corrosão dos coletores de corrente no meio aquoso [22].

1.3 Supercapacitores baseados em eletrólitos redox

Compondo a segunda geração de SCs, os *supercapacitores híbridos baseados em eletrólitos redox* representam uma estratégia promissora para o aumento da densidade de energia dessa categoria de dispositivos. Isso porque, espécies eletroquimicamente ativas são dissolvidas em seus eletrólitos, contribuindo para o aumento da capacitância total da célula por intermédio de reações redox na interface eletrodo-eletrólito. Essa alternativa tem como vantagens: a simplicidade, eficiência e

custo-benefício – se comparada às funcionalizações ou síntese de materiais eletródicos faradaicos [34].

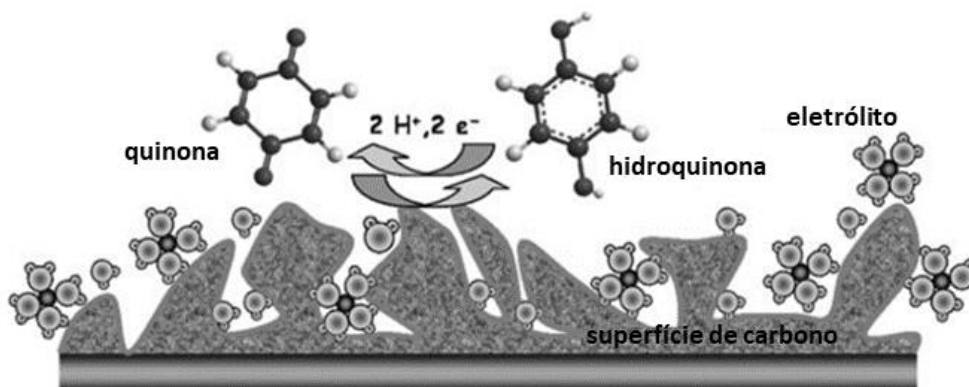
Essas espécies, denominadas aditivos (ou mediadores) redox, podem ser classificadas em duas grandes categorias: aditivo redox inorgânico e orgânico. Sendo que o primeiro mediador redox inorgânico utilizado foi o par Ag^+/Ag oriundo da dissolução de 0,1 M de AgNO_3 em um eletrólito suporte aquoso de ácido sulfúrico (5,0 M), numa célula contendo dois eletrodos de fibra de carvão ativado com deposição de Cu. Tais eletrodos exibiram uma capacitância específica 300% maior após a adição da solução de íons prata [37]. Desde então, tem sido reportado pela literatura diversos aditivos redox inorgânicos empregados em SCs, com destaque para os sais de KI, KBr, VOSO_4 , FeBr_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , CuSO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e Na_2MoO_4 [32,38,39], cujos cátions trocam elétrons, de forma reversível, na interface eletrodo-eletrólito da célula, com exceção dos hexacianoferratos e do molibdenato, uma vez que são seus ânions as espécies responsáveis pela troca de elétrons. Vale ressaltar que alguns estudos propõem a combinação de sais em um único dispositivo, sendo então chamados de *mediadores duplos* [38,40], como relatado por Li *et al.* (2007) que associou sais FeSO_4 e CuSO_4 em um eletrólito de H_2SO_4 (aq) em um SC contendo eletrodos de carbono. Nessa célula, a adição de íons de Fe^{2+} ao sistema (H_2SO_4 (aq) + Cu^{2+} (aq)) melhorou a reversibilidade da reação redox do cobre ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$). De acordo com os autores, tal melhora em reversibilidade eletroquímica ocorreu porque houve uma sinergia entre os pares $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e Cu^{2+}/Cu com a formação de complexos entre a espécie $(\text{Fe}_x\text{Cu}_y)^{2+}$ e os átomos de carbono da superfície do eletrodo $[(\text{Fe}_x\text{Cu}_y)^{2+}_{(\text{ads})}\text{C}_z]$. Como resultado, houve um aumento significativo da capacidade específica da célula quando comparado ao sistema sem a presença do Fe^{2+} , chegando a atingir 223 mAh g⁻¹ em uma densidade de corrente de 0,1 A g⁻¹ [41].

Outro trabalho de destaque, publicado por Su *et al.* (2009) [42], utilizou pela primeira vez o hexacianoferrato(II) e o hexacianoferrato(III) como mediadores redox em um eletrólito de KOH. Nesse estudo, os autores avaliaram o desempenho de eletrodos à base de hidróxido duplo lamelar de cobalto e alumínio (Co-Al-HDL) após a adição dos sais complexos no eletrólito. Em virtude da alta reversibilidade do par iônico $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, os aditivos desempenharam um papel importante como transmissores de elétrons na interface eletrodo-eletrólito durante os processos de carga e descarga, facilitando a transição redox de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ no eletrodo. Isso porque, durante a etapa de carga, o Co^{2+} é oxidado a Co^{3+} enquanto o $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ é

reduzido a $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, já no processo de descarga a espécie $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ é oxidada, facilitando a reação de redução do Co^{3+} a Co^{2+} . Nesse sentido, o par iônico do hexacianoferrato atuando como transportador de elétrons, promove a redução da resistência à transferência de carga do eletrólito. Assim, a capacitância específica obtida na descarga da célula contendo $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ foi de 712 F g^{-1} , contra apenas os 226 F g^{-1} obtidos usando o eletrólito puro [42]. Além disso, o par redox $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ se mostra versátil em termos de aplicabilidade, trabalhando em meios básicos e neutros [38].

Considerando os mediadores redox orgânicos, o primeiro artigo foi publicado em 2010, por Roldan *et al.* [43]. Nesse trabalho, os pesquisadores conseguiram, por meio do uso da molécula de Hidroquinona (HQ), dissolvida em solução aquosa de H_2SO_4 , aumentar a densidade de energia do dispositivo, se comparado aos SCs convencionais, mantendo a densidade de potência. Além disso o dispositivo foi analisado até 400 ciclos [20,43]. Com essa abordagem, os valores de capacitância da célula aumentaram em pelo menos duas vezes após a adição da HQ. Destacam-se as células contendo eletrodos de carvão ativado que atingiram uma densidade de energia de $31,3 \text{ W h kg}^{-1}$, valor comparável à de algumas baterias [43]. A **Figura 1.10** representa esquematicamente a interface carbono/eletrólito de um SC contendo a HQ como aditivo redox, no qual os íons do eletrólito suporte majoritariamente compõem a dupla camada elétrica (armazenamento capacitivo) e a HQ transfere elétrons através da reação de oxirredução (armazenamento faradaico).

Figura 1.10: Representação esquemática da interface carbono/eletrólito de um SC contendo a hidroquinona como aditivo redox

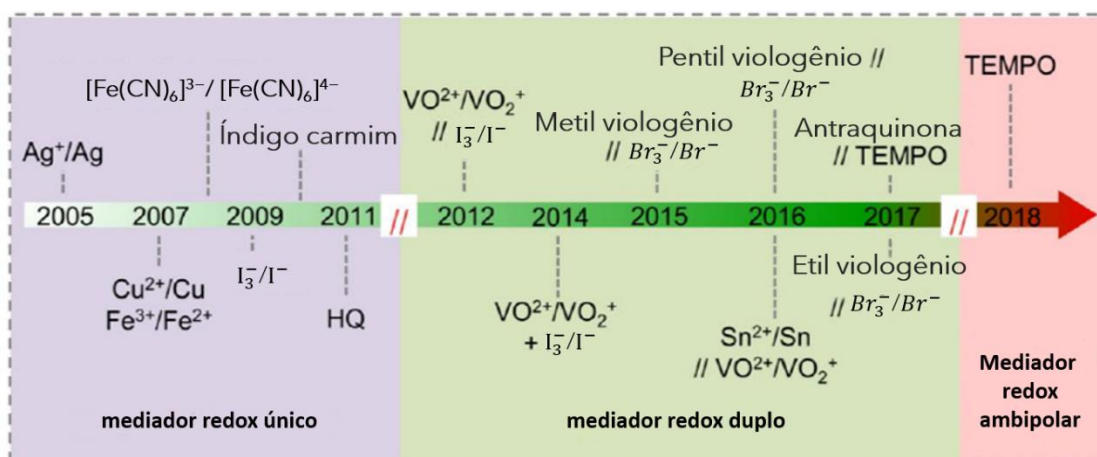


Fonte: Adaptada de [43]

Cabe destacar que o eletrólito suporte é a espécie química que, adicionada em altas concentrações ao solvente – até 100 vezes maior do que a da espécie eletroativa – conferem uma manutenção da força iônica alta e constante da solução eletrolítica [44]. Isso porque ele mantém os coeficientes de atividade e de difusão das espécies eletroativas praticamente constantes, diminui a espessura da dupla camada elétrica, mantém a viscosidade constante e aumenta a condutividade da solução [44].

Outras moléculas orgânicas tem sido reportadas como aditivos redox em diversos trabalhos tais como o p-benzenodiol, p-fenilenodiamina, ácidos hidroxibenzoico e o azul de metileno (AM) [45]. Cabe ressaltar que para a escolha desses compostos, vários parâmetros devem ser avaliados como, por exemplo, o potencial formal do composto, sua solubilidade e estabilidade química, toxicidade e custo [45]. A **Figura 1.11**, sintetiza a evolução do uso, em SCs, dos aditivos redox e de seus diferentes tipos ao longo dos últimos 15 anos.

Figura 1.11: Representação esquemática da evolução dos mediadores redox empregados em supercapacitores, sendo que HQ representa Hidroquinona e TEMPO a N-oxil-2,2,6,6 tetrametilpiperidina



Fonte: Adaptada de [46]

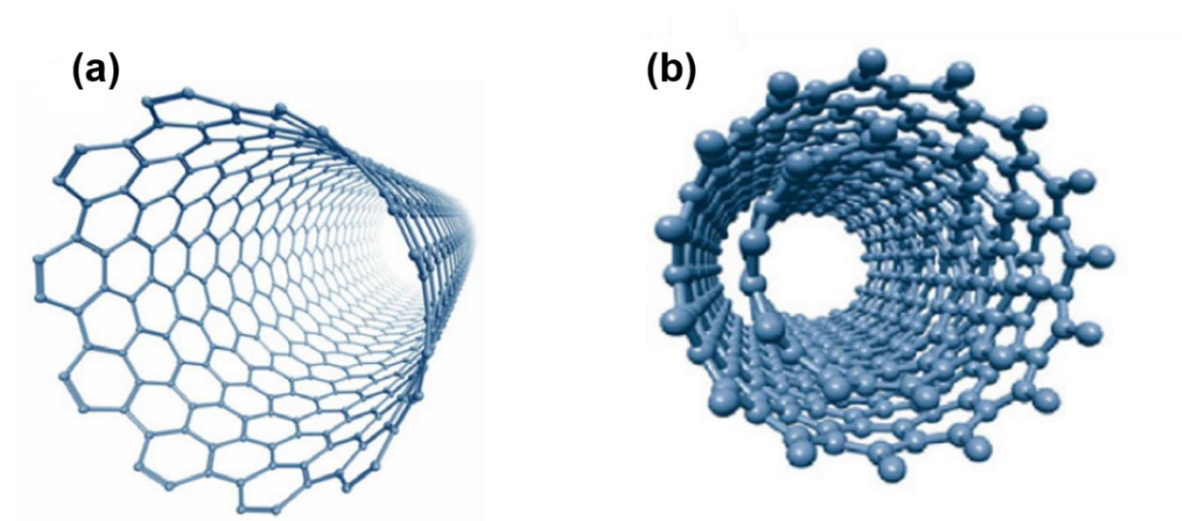
Para o total estabelecimento da tecnologia de SCs empregando eletrólitos redox, é crucial empregar materiais de eletrodo com elevada condutividade eletrônica e capacidade de adsorção/eletrossorção do mediador redox a ser empregado. Isso porque quanto maior for a concentração do composto adsorvido na interface, maior será o acúmulo de carga no dispositivo [47]. É interessante que haja também uma compatibilidade entre a superfície do material eletrodo para que a molécula redox seja estabilizada. Em um estudo publicado por Ortega *et.al* (2018) [48], por exemplo, os

autores demonstraram que apesar do aumento na capacitância e na densidade de energia do dispositivo com o uso do AM (dissolvido em 1 M H_2SO_4), esse aditivo sofre processos de desmetilação na interface dos CAs, limitando a ciclagem a valores inferiores a 1500 ciclos. Empregando NTCs como material de eletrodo, os SCs contendo o mesmo eletrólito redox de AM são capazes de superar os 6000 ciclos em condições similares de densidade de corrente [49].

1.4 *Buckypapers* de nanotubos de carbono aplicados como eletrodos de supercapacitores

Os NTCs são estruturas cilíndricas longas, com diâmetro da ordem de nanômetros, formadas por átomos de carbono com hibridização sp^2 ligados entre si por ligações π alternadas, o que faz com que eles sejam excelentes condutores de corrente elétrica, conforme representado na **Figura 1.12**.

Figura 1.12: Representação esquemática dos NTCs: (a) SWCNT e (b) MWCNT



Fonte: Adaptada de [50]

Além disso, os NTCs podem se aglomerar com interações de van der Waals, formando uma estrutura mesoporosa com área superficial específica capaz de atingir $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Também é possível obter nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNTs, do inglês *single-walled carbon nanotubes*), **Figura 1.12a**, formados por apenas um tubo cilíndrico; ou nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*), **Figura 1.12b**, compostos por tubos concêntricos. Sendo mais utilizado como material eletrodico de SCs os MWCNTs, por

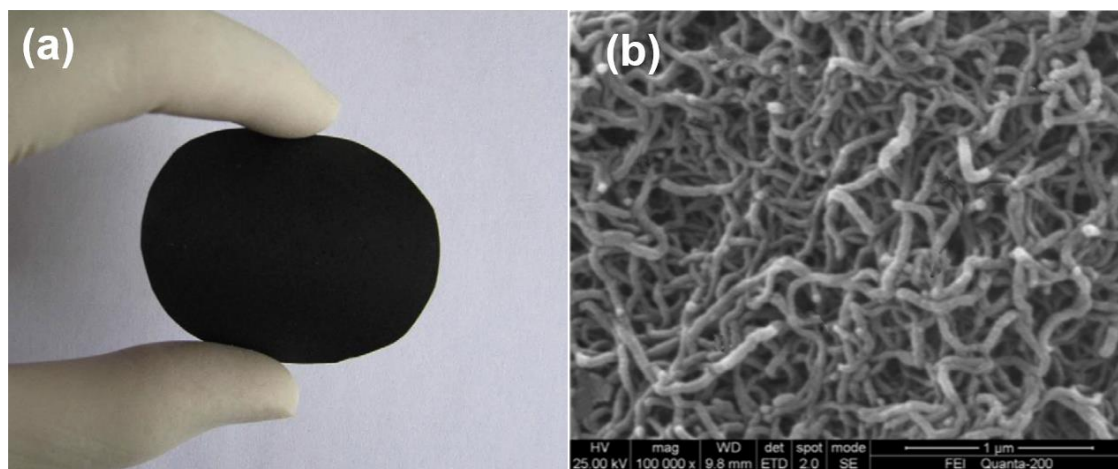
terem um menor custo e menor complexidade de produção em relação ao SWCNT [51].

Para aplicações como eletrodo de SCs, os NTCs possuem características interessantes, tais como adequada área superficial específica [52], alta flexibilidade, baixa densidade ($1,8 \text{ g cm}^{-3}$) [53] e elevada estabilidade química e térmica [20]. Entretanto, uma desvantagem ao utilizar os NTCs como eletrodos, especificamente em eletrólitos aquosos, é sua hidrofobicidade. Uma estratégia para contornar esse inconveniente é a funcionalização dos NTCs por meio da incorporação de grupos funcionais (-OH, -COH e -COOH), dando-lhes melhor molhabilidade, além de poder facilitar a adsorção dos mediadores redox e, ainda, contribuir com um mecanismo pseudocapacitivo, no acúmulo de carga [54].

Com a crescente demanda de dispositivos eletrônicos miniaturizados, ultrafinos e flexíveis, os SCs confeccionados com material de eletrodo que atendam essas características são cada vez mais requisitados. Um dos materiais promissores na confecção desses eletrodos são os filmes flexíveis baseados em nanomateriais de carbono, especialmente NTCs. Tais filmes são também denominados *Buckypapers* (BPs) e podem ser desenvolvidos por diferentes metodologias, tais como o método da filtração à vácuo, compressão sequencial e crescimento direto [55–57]. Sendo mais comum o emprego da filtração à vácuo, por ser um processo relativamente simples e de baixo custo [58]. Nesse método, prepara-se, previamente, uma suspensão de NTCs em um solvente com ajuda de moléculas dispersantes e sonicação e, então, filtra-se à vácuo essa suspensão. Ao final da filtração, tem-se um filme – o BP – na superfície do filtro, que é removido após a secagem [59]. Essa metodologia, produz uma rede de NTCs altamente entrelaçados, o que leva obtenção de um BP que, apesar de ter baixa resistência mecânica, possui alta área superficial específica, elevada porosidade e baixa densidade [59]. Nos BPs, a matriz emaranhada de nanotubos de carbono formam uma rede coesivamente ligada por interações de van der Waals que podem conferir boas propriedades térmicas e elétricas ao material. Além disso pode-se obter BPs flexíveis e com espessura inferior a 1 mm [60].

A **Figura 1.13** mostra um exemplo de BP e de sua estrutura emaranhada de MWCNTs desenvolvido por meio da técnica de filtração à vácuo [61].

Figura 1.13: Representação de um BP de MWCNTs (a) e sua microestrutura observada por MEV (b)



Fonte: Adaptada de [61].

Apesar de serem promissores, esses filmes precisam ser otimizados para aplicações como eletrodos de SCs, isso porque os BPs ainda apresentam elevada hidrofobicidade e, em geral, são quebradiços, por causa da ausência de material aglutinante. Assim, uma estratégia para melhorar o desempenho de um BP é associar as propriedades de diferentes materiais na geração de nanocompósitos, incorporando, por exemplo, materiais poliméricos capazes de melhorar a resistência mecânica do filme [59].

Nanocompósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes, no qual pelo menos um deles apresente uma dimensão nanométrica (< 100 nm) [62]. Sendo comum a síntese de nanocompósitos binários, constituídos por duas fases: uma fase que é chamada de matriz – contínua e que envolve a outra fase denominada de fase dispersa [62]. Assim, é exequível associar propriedades de diferentes componentes de interesse, em um único material, a fim de melhorar, por exemplo, resistência mecânica e térmica, molhabilidade e condutividade dos BPs.

A utilização de diversos BPs tem sido reportada na literatura de SCs, especialmente, quando se deseja obter dispositivos flexíveis. Em um trabalho desenvolvido por Popov e colaboradores (2016) [63], os autores avaliaram o desempenho de eletrodos a base de BPs de NTCs funcionalizados e livre de aglutinante (*binder*). Os NTCs foram sintetizados via deposição de vapor químico a 720 e 800 °C e funcionalizados em meio ácido. A obtenção dos BPs se deu pela filtração de suspensões dos NTCs em membrana de poliéster, obtendo os BPs

denominados S-720 e S-800 com áreas superficiais específicas de 66 e 52 m² g⁻¹, respectivamente. Esses BPs foram então imersos em 1 M de H₂SO₄ e 6 M KOH. A maior capacitância específica (C_{esp}), a nível de eletrodo, foi obtida para o S-720 em meio alcalino (25 F g⁻¹ a 20 mV s⁻¹). Durante o teste de ciclagem galvanostática desse eletrodo, houve uma redução de 12% no valor da capacitância, após os 50 primeiros ciclos, com um registro final de 1500 ciclos de carga/descarga profundas.

Em uma outra abordagem, um eletrodo a base de MWCNT/CA, produzido a partir do processo de *tape-casting* em forma de folha autônoma (*freestanding sheet*), foi empregado em um SC aquoso (6 M KOH). O valor de C_{esp} de 135,17 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ foi obtida (a nível de eletrodo), com retenção de, aproximadamente, 91% após 1000 ciclos de carga/descarga galvanostática [64].

BPs de NTCs com polímeros condutores também tem sido reportados na literatura. Por exemplo, no trabalho desenvolvido por Wang e colaboradores (2019) [65], os autores desenvolveram um eletrodo a base de MWCNT/PAni (*PAni nanothorn /buckypaper composite*), por meio de um processo de eletropolimerização *in situ*, em um sistema de três eletrodos convencional. Nesse processo, um BP/MWCNT é empregado como eletrodo de trabalho, a platina como contra eletrodo e Ag/AgCl (sat) como eletrodo de referência e como eletrólito utiliza-se uma solução de 1 M HCl/ 0,3 M PAni. A deposição anódica é controlada por uma estação eletroquímica. Como resultado, o eletrodo compósito NTC/PAni exibiu um valor de C_{esp} de 742 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ (a nível de eletrodo) e uma retenção de capacitância de 76% após 2000 ciclos.

Também foram desenvolvidos SCs flexíveis em estado sólido. Por exemplo, Kang e colaboradores (2012) [66] utilizaram MWCNTs e eletrólitos géis de LI. Folhas de papel de escritório recobertas com NTCs foram confeccionadas por meio de gotejamento de dispersões (*drop-dry method*) de NTCs. O valor de C_{esp} encontrada, a nível de eletrodo, foi de 135 F g⁻¹ a 2 A g⁻¹. E, durante os 4000 ciclos de carga/descarga a capacitância não sofreu variação acima de 3%. Diversos tipos de materiais à base de carbono funcionalizados, óxidos metálicos, polímeros condutores e vários outros compósitos estão sendo estudados como eletrodos de SCs [22,67–69].

Para a tecnologia de SCs redox é necessário que os compósitos de BP tenham alta capacidade de adsorver o aditivo redox, seja um material mais hidrofílico, sem uma perda significativa de condutividade, que é característica de um BP de NTC puro. Atualmente, não existem muitos trabalhos que exploram BPs compósitos para SCs

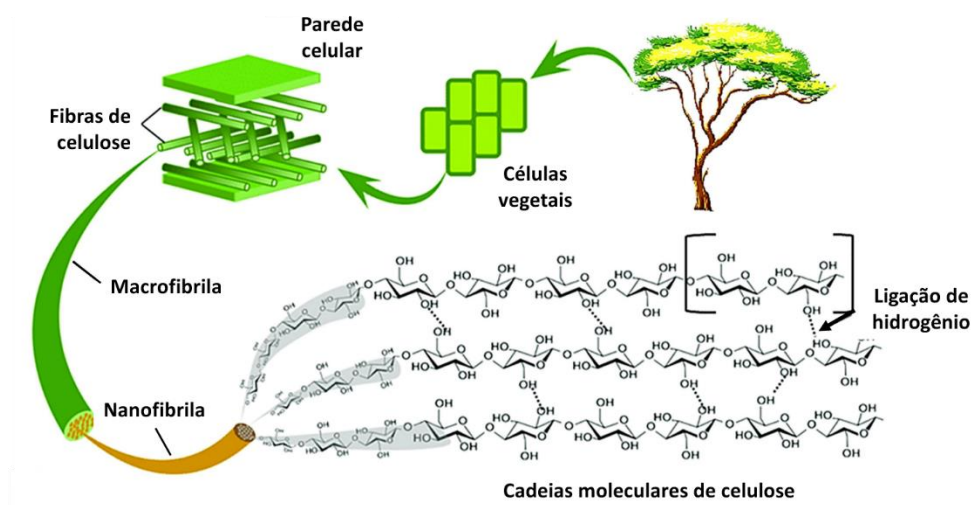
redox. Tendo em vista os SCs redox, foco deste trabalho, vale destacar que o material do eletrodo desses dispositivos precisa ser otimizado, se comparado aos SCs convencionais. Isso porque tanto a cinética de transferência de carga, quanto os processos de adsorção do aditivo redox na superfície ativa do eletrodo são determinantes para assegurar a eficiência energética e a densidade de potência da célula [70]. Nesse sentido, faz-se necessária a utilização de materiais de eletrodo com alta condutividade, afim de garantir uma baixa resistência elétrica e, conseqüentemente, uma elevada cinética de transferência de carga.

Já em relação aos processos de adsorção dos mediadores redox, o material do eletrodo precisa propiciar – por meio do tamanho adequado dos poros, estrutura e carga superficial – uma adsorção favorável desses aditivos, o que contribui para eficiência energética da célula, reduzindo os processos de auto descarga causados pela dessorção e difusão dos mediadores para fora da interface eletrodo-eletrólito [70].

Em um estudo feito por Sieben e colaboradores (2014), os autores avaliaram o comportamento eletroquímico de diferentes pares redox na superfície de eletrodos à base de BPs de SWCNTs [71]. Os BPs com áreas superficiais específicas de $149 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BP1), $357 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BP2) e $365 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BP3) foram preparados. Esses eletrodos apresentaram valores de C_{esp} entre 15 e 37 F g^{-1} (50 mV s^{-1}) quando imersos em 0,5 M de H_2SO_4 . A faixa de C_{esp} encontrada para esses BPs é semelhante a faixa reportada na literatura para eletrodos de NTCs preparados por diferentes metodologias ($35\text{-}42 \text{ F g}^{-1}$).

Uma estratégia de destaque, na otimização desses eletrodos à base de BP, é adicionar a eles uma quantidade definida de nanofibrilas de celulose (NFCs). Isso porque a incorporação de celulose melhora sua hidrofiliabilidade e, conseqüentemente, promove uma melhor molhabilidade da superfície do BP [70]. As NFCs são estruturas fibrilares resultantes da combinação linear de macromoléculas de celulose, com diâmetros em escala nanométrica ($< 100 \text{ nm}$), obtidas a partir de matrizes lignocelulósicas tais como fibras de eucalipto, pinus e bambu, conforme ilustrado pela **Figura 1.14**.

Figura 1.14: Estrutura hierárquica da celulose



Fonte: Adaptada de [72]

Essas nanoestruturas apresentam alta razão de aspecto (razão entre o seu comprimento e diâmetro), alta área superficial e capacidade de formar redes entrelaçadas, tornando-as um excelente agente de reforço [73]. As NFCs apresentam excelentes propriedades mecânicas como resistência à tração e módulo de elasticidade estimados, respectivamente, em 100-140 MPa e 2-3 GPa [74]. Ademais elas possuem alta estabilidade térmica e hidrofiliabilidade, um baixo custo de aquisição [74]. Apesar dessas características promissoras, poucos trabalhos incorporam as NFCs aos materiais de carbono na formulação de eletrodos de SCs [70,75].

Em um trabalho publicado por Santos et al. (2020), os autores apresentaram, com base nas medidas de *ângulo de contato* entre a água e a superfície do BP, um resultado de aumento significativo na molhabilidade do eletrodo composto contendo as NFCs, quando comparado a um BP/sem celulose. Do BP convencional para o BP contendo as NFCs houve uma redução do ângulo de contato em 52° [70]. Esse mesmo trabalho, apontou um aumento de 375% no valor da resistência a tração e de 400% no valor da tensão máxima de ruptura do BP contendo a celulose. Esse aumento foi justificado pela rede entrelaçada das nanofibrilas de celulose, que constitui um componente de reforço no BP. O melhor desempenho eletroquímico foi obtido com o BP de NTC/NFC imerso em um eletrólito redox de HQ/H₂SO₄, cujo valor de C_{esp} encontrado, a nível de eletrodo, foi de 380,8 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ e um valor de retenção de capacitância de 91% após 12000 ciclos de carga/descarga galvanostáticas.

Em outro estudo realizado por Choi e colaboradores, foi demonstrado que a adição de nanofibras de celulose em um *buckypaper* híbrido de NTC-Grafeno aumentou a densidade de empacotamento do *buckypaper*, através de interações hidrofóbicas da celulose com os NTCs, o que melhorou sua flexibilidade mecânica [75], uma propriedade interessante no desenvolvimento de SCs redox flexíveis.

Nesse contexto, em que poucos materiais eletródicos têm sido estudados para a tecnologia SC redox, este trabalho objetiva desenvolver *buckypapers* baseados em NTC/NFC com propriedades físico-químicas otimizadas para serem usados como eletrodos em células contendo diferentes eletrólitos redox, a fim de obter sistemas de alta C_{esp} e excelente ciclabilidade.

CAPÍTULO 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

O objetivo central do trabalho é desenvolver, caracterizar e avaliar o desempenho eletroquímico de eletrodos flexíveis, empregados em SCs redox, baseados em *buckypapers* (BPs) compostos por nanotubos de carbono de poucas paredes e diferentes nanofibrilas de celulose.

2.1 Objetivos específicos

- Preparar eletrodos compósitos na forma de filmes contendo nanotubos de carbono de poucas paredes e nanofibrilas de celulose provenientes de três fontes distintas: fibras de *Eucalyptus sp*, *Pinus sp* e *Bambusa vulgaris*.
- Caracterizar os BPs quanto as suas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, texturais e suas hidrofiliidades.
- Avaliar o desempenho eletroquímico (especialmente em capacitância específica e ciclabilidade) dos BPs como eletrodos de células contendo os eletrólitos redox hexacianoferrato de potássio (3 M KOH) e azul de metileno (1 M H₂SO₄).

CAPÍTULO 3

Experimental

3. EXPERIMENTAL

Na execução deste trabalho foram desenvolvidos BPs de nanotubos de carbono/nanofibrilas de celulose (NTCs/NFCs) para serem empregados como eletrodos de SCs redox. Para confeccionar esses eletrodos, primeiramente, foram obtidas as NFCs a partir de um tratamento químico e um processo de *desfibrilação mecânica* de diferentes matrizes celulósicas.

3.1 Obtenção das nanofibrilas de celulose (NFCs)

As NFCs foram preparadas a partir de três diferentes fontes de celulose: as polpas kraft comerciais *branqueadas* e secas de *Eucalyptus sp* ($0,7 \pm 0,1$ mm de comprimento; $15,9 \pm 0,1$ μ m de diâmetro) e de *Pinus sp* ($1,2 \pm 0,5$ mm de comprimento; $26 \pm 0,2$ μ m de diâmetro) e as fibras *in natura* de *Bambusa vulgaris* (schrad), de dois anos de idade. As duas primeiras fibras passaram por pré-tratamento de oxidação mediada pelo reagente N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO, do inglês 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl), realizado da seguinte forma [76]:

- i. Inicialmente, foram preparadas suspensões a partir das polpas de eucalipto (15,0 g) e pinus (19,5 g) em 3,0 e 1,3 L de água destilada, respectivamente. As suspensões foram mantidas em repouso durante 3 dias a fim de garantir o intumescimento das fibras.
- ii. Foram feitas, também, soluções de 0,96 g do reagente TEMPO (0,016g / 1 g de celulose) em 250 mL de água destilada e 0,6 g de NaBr (0,6 g/ 1 g de celulose) solubilizado em 100 mL de água, colocando-as sob agitação constante por 1 h.
- iii. Em seguida, foram adicionadas ambas as soluções do item ii a cada suspensão, deixando-as sob agitação por 20 min.
- iv. Posteriormente, foi adicionado aos poucos 156 mL hipoclorito de sódio a 12% (2,60 mL/ g de celulose) com elevação do pH do meio para aproximadamente 10. As suspensões foram, então, mantidas sob agitação por um período de 3 h à temperatura ambiente para que a reação de oxidação fosse processada completamente – sendo realizada a manutenção do pH do meio, mediante a adição de gotas de NaOH 0,5 M.

- v. Após as 3 h de reação, O pH das suspensões foi corrigido para 7 por meio da adição de HCl 0,5 M e, finalmente, as fibras foram retiradas dos sistemas e lavadas em água corrente.

As fibras de bambu (*in natura*) foram tratadas duas vezes em solução alcalina de NaOH (5% m/v), adicionando-se 40 mL da solução a cada 1 g de fibra. O tratamento foi realizado em um banho-maria à temperatura de 80 °C, sob agitação mecânica constante (~500 rpm) por 2 h. Na sequência, o sistema foi deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, as fibras foram lavadas em água corrente até que o meio ficasse neutro. Quando o pH 7 foi atingido, as fibras foram retiradas, espremidas manualmente para retirar o excesso de água e foram acondicionadas à vácuo em saco plástico e armazenadas na geladeira.

Após o tratamento químico, as fibras de bambu foram branqueadas por duas vezes. O licor de branqueamento foi composto por NaOH (4% m/v) e H₂O₂ (24 % v/v) na proporção de 1:1 e foi utilizado, assim como no tratamento alcalino, uma relação fibra/licor de 1:40. O branqueamento foi realizado por um período de 3 h em um banho-maria à temperatura de 60 °C sob agitação mecânica (~500 rpm). Ao final desse período, o sistema ficou em repouso até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, as fibras foram lavadas com água corrente até se obter o pH 7. O excesso de água foi retirado das fibras manualmente e elas foram, novamente, acondicionadas à vácuo e armazenadas na geladeira.

Finalmente, foram preparadas suspensões aquosas a partir das fibras tratadas de *Eucalyptus sp* (0,5% m/v), *Pinus sp* (1,5% m/v) e *Bambusa vulgaris* (1,5% m/v), [74]. Essas suspensões foram inseridas em um desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3 (Japão) a 1500 rpm, com um “gap” entre discos de cerca de +50 µm em três passagens para as fibras de eucalipto e pinus. Já para as fibras de bambu foram realizadas 5 passagens, com uma distância entre os discos, a partir do ponto zero, de +50 µm na primeira passagem, +20 µm na segunda passagem e de +10 µm até a última passagem [74]. Ao fim desse processo foram obtidas suspensões aquosas de NFCs, que neste trabalho serão referenciadas como α-NFC, β-NFC e γ-NFC proveniente, respectivamente, das fontes celulósicas *Eucalyptus sp*, *Pinus sp* e *Bambusa vulgaris*.

3.2 Caracterização das NFCs

3.2.1 Microscopia Ótica (MO)

A investigação inicial da morfologia das NFCs foi realizada em um microscópio ótico Olympus BX 51 acoplado a uma câmera Evolution LC Color PL A662 e a um microcomputador, utilizando o *software* Image Pro-Plus 5.1 (Media Cybernetics). A dissociação dos elementos celulares foi realizada de acordo com o método de Franklin adaptado [77]. As lâminas contendo o material dissociado foram montadas em uma solução aquosa de glicerina (1:1) e coloridas com 5 gotas de etanol-safranina, para aumentar o contraste.

3.2.2 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

Para a análise de MET, um microscópio CARL ZEISS EM 912 OMEGA FILTER STEM PEELS com voltagem acelerada em 100 Kv foi empregado. Para cada amostra, uma gota (~5 μ L) de suspensão aquosa de NFCs, diluída a 0,001% em peso, sonicada durante 20 min (sonicador de ponteira Brandon – 13 mm) a 450 W (25% de amplitude e 20-25 KHz), foi depositada em *grides* de cobre (400 mesh) com resina termoplástica (filme *formvar*), sendo posteriormente seca durante 24 h em dessecador. Para o contraste das amostras foi utilizada uma solução de 1,5% (m/m) de acetato de uranila. A partir das imagens obtidas, o diâmetro das NFCs foi medido usando o software ImageJ.

3.2.3 Preparo de filmes de NFCs

As suspensões de α -NFC, β -NFC e γ -NFC foram depositadas cuidadosamente em placas de petri (90 x 15 mm) para desidratação lenta (método “*casting*”) à temperatura ambiente, até que fossem formados filmes. O controle de espessura foi feito por meio da quantidade de amostra adicionada a cada placa (20 g de cada suspensão). Os filmes obtidos viabilizaram as análises de espectroscopia e o teste de ângulo de contato.

3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes de NFCs foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro FTIR Frontier da Perkin Elmer no modo de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros foram coletados em

modo de transmissão na faixa espectral de 650 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.3 Preparo dos BPs

Os NTCs de duplas e triplas paredes, utilizados no preparo dos BPs, foram desenvolvidos no CTNano com diâmetros e comprimentos nas faixas de 3 a 8 nm e 150 a 300 μm , respectivamente [51].

Para a obtenção dos filmes, suspensões aquosas de NTC foram preparadas e adicionadas às suspensões de NFC de modo que a razão mássica NTC:NFC na mistura resultante fosse de 1:1. O volume foi ajustado até a concentração de sólidos dispersos (NTC+NFC) de aproximadamente 2% (m/v). A mistura foi homogeneizada empregando um agitador mecânico Ultra-Turrax homogenizer (20.000 rpm por 5 min). Em seguida, a pasta resultante foi espalhada em um papel de filtro usando um aplicador (*doctor blade*) para o controle de espessura. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 100 °C por 1 h e, finalmente, o BP foi separado do papel de filtro e aquecido, novamente, por mais 1h a 100 °C. Esse procedimento foi realizado para a confecção de todos os BPs com as diferentes nanofibrilas α -NFC, β -NFC e γ -NFC, obtendo-se ao final os respectivos filmes compósitos α -BP, β -BP e γ -BP.

Para avaliar o efeito da adição de NFCs sobre as propriedades físico-químicas dos BPs, foi também preparado um BP convencional, constituído apenas por NTCs, que nesse trabalho será referenciado como BP/sem celulose. Nesse processo os NTCs foram dispersos em etilenoglicol, por meio de sonicação, para formar uma pasta a 1% (m/v). Posteriormente, a mistura foi espalhada em um papel de filtro e seca a 100 °C por 1 h. O filme foi destacado do papel e aquecido a 280 °C por 1 h, a fim de remover o etilenoglicol residual.

3.4 Caracterização dos BPs

Os diferentes filmes compósitos foram avaliados quanto às suas características microestruturais, térmicas, elétrica, hidrofiliidade e resistência mecânica. Para isso, diferentes técnicas e metodologias foram empregadas.

3.4.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos BPs foi investigada por meio de um microscópio eletrônico de varredura operando a 5 kV (QUANTA FEG 3D, FEI, USA) pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. Os BPs foram colados em *stubs*, com auxílio de uma fita de carbono e conduzidos para análise, sem nenhum tipo de recobrimento prévio.

3.4.2 Determinação da área superficial específica e do volume de poros

As características texturais dos BPs foram obtidas a partir de isotermas de N₂ à 77K feitas no equipamento *Quantachrome Autosorb iQ2* pertencente ao CTNano. Para o cálculo da área superficial específica foi utilizado o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET). O método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) foi empregado às isotermas N₂ no cálculo da distribuição de poros.

3.4.3 Análise termogravimétrica (TG)

As análises de TG dos BPs foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q5000-IR do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG. Amostras de α -BP (1,926 mg), β -BP (2,520 mg), γ -BP (1,881 mg) e do BP/sem celulose (1,127 mg) foram depositadas em cadinhos de alumina e aquecidos na faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C, sob atmosfera de ar sintético (25 mL min⁻¹) e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

3.4.4 Resistividade elétrica via método da sonda de 4 pontas

As medidas de resistência elétrica, em corrente contínua, foram realizadas pelo método de 4 pontas no equipamento da *Keithley* (EUA), modelo *238 High Current Source Measure Unit*. Foram confeccionados eletrodos BPs em forma de discos (diâmetro de 1,2 cm) e suas espessuras foram medidas em 5 pontos distintos, obtendo assim, um valor médio de espessura para cada disco. Em seguida, foram medidos e coletados, em triplicata, os valores de potencial, resultantes da aplicação das correntes de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mA nos eletrodos. A partir dessas medidas, foi possível calcular a resistividade e condutividade dos BPs, conforme descrito em outro trabalho [78].

3.4.5 Ângulo de contato

A partir de medidas de ângulo de contato entre uma gota de água destilada e a superfície do material, foi possível determinar o grau de hidrofiliicidade e, conseqüentemente, de molhabilidade dos materiais eletródicos. O teste de ângulo de contato foi realizado pelo método da gota séssil. Os BPs foram presos em uma superfície plana e uma gota de água destilada (50 μL) foi gotejada diretamente sobre as suas superfícies. Para cada material foram registras 48 fotos em um intervalo de 1 s, com o auxílio de uma câmera digital. Todas as medidas foram feitas em triplicata. A título de comparação, foram também medidos os ângulos de contato dos filmes feitos a partir das NFCs.

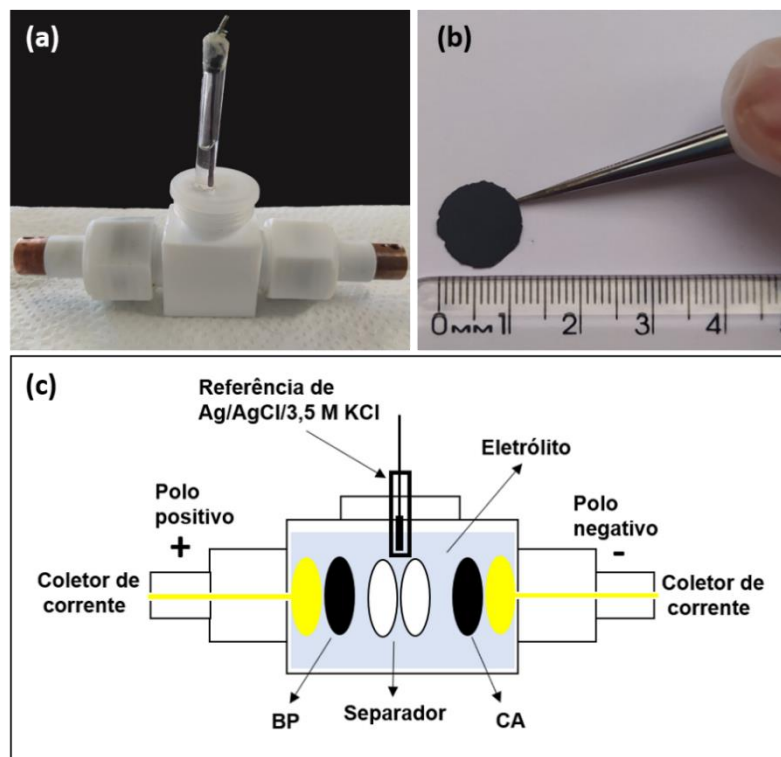
3.4.6 Ensaio mecânico

Os BPs α -BP, β -BP, γ -BP e o BP/sem celulose foram submetidos ao ensaio de tração realizado em um equipamento universal EMIC (DL1000, Brasil), equipado com célula de carga de 500 N. Os BPs foram cortados seguindo a norma ASTM D638 [79] e submetidos ao teste com uma taxa de deformação de 10^{-3} s^{-1} . Ao final, foram obtidas as curvas de tensão versus deformação, em triplicata, de cada BP.

3.5 Montagem das células eletroquímicas

As células eletroquímicas foram montadas na configuração de três eletrodos, usando uma célula suporte (tipo T) de teflon (**Figura 3.1a**) e discos de ouro empregados como coletores de corrente. Os BPs (α -BP, β -BP e γ -BP) foram cortados em forma de disco com diâmetro de 1,2 cm (**Figura 3.1b**) e utilizados como eletrodos de trabalho. Como contra eletrodo foi usado o carvão ativado (DLC-50), com área superficial específica de $1865 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, em forma de pastilha de mesmo diâmetro dos BPs. Ambos os eletrodos foram separados por um separador de fibra de vidro (Whatman, UK), conforme esquematizado (**Figura 3.1c**). E, como referência foi empregado o eletrodo de prata-cloreto de prata ($\text{Ag}/\text{AgCl}/3,5 \text{ M KCl}$). Por fim, a célula foi preenchida com o eletrólito previamente preparado.

Figura 3.1: (a) Célula eletroquímica-Tipo T (b) BP em formato de disco (c) esquema dos componentes da célula



Fonte: Próprio autor.

Dois eletrólitos redox foram utilizados nesse trabalho. Uma solução de 0,1 M de $K_4[Fe(CN)_6]$ (CRQ) em 3,0 M de KOH (Vetec) e 0,07 M de AM (Proquimios) solubilizado em 1,0 M H_2SO_4 (Merck). Sendo que os eletrólitos suportes, para fins de comparação, foram empregados sem a adição dos mediares redox, atuando como eletrólitos convencionais de SCs.

3.6 Caracterizações eletroquímicas dos eletrodos

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato (Biologic VMP3-USA) à temperatura ambiente, em células na configuração de três eletrodos, monitorando, especificamente, o comportamento do eletrodo de trabalho. Os testes de Voltametria Cíclica (VC) foram conduzidos na taxa de varredura de 10, 20, 40, 60, 80 e 100 $mV s^{-1}$ para todas as células. E as medidas de cronopotenciometria cíclica (carga e descarga galvanostática) foram realizadas, nas correntes de 10, 15, 20 e 25 mA. Ao final desses ensaios, foi feita a ciclagem galvanostática à corrente de 10 mA até que as células atingissem 12000 ciclos de carga/descarga profundas.

A partir dos ensaios galvanostáticos foram calculados os parâmetros eletroquímicos: [29,70] capacitância específica (C_{esp}) de eletrodo, resistência em série equivalente (RSE) e a eficiência coulômbica (ε) por meio das **equações de (8) a (10)**:

$$C_+ = \frac{2I (\int V_+ dt)_{desc}}{(m_+) V_{+ desc}^2} \quad (8)$$

$$RSE = \frac{V_{max,carga} - V_{max,desc}}{I} \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{desc}}{\Delta t_{carga}} \times 100 \quad (10)$$

no qual, I corresponde à corrente aplicada, V_+ e m_+ correspondem, respectivamente, ao potencial e à massa ativa do eletrodo positivo (eletrodo de trabalho), Δt o tempo de carga ou descarga, $V_{max,carga}$ máximo de tensão atingido pelo SC na etapa de carga e $V_{max,desc}$ etapa de descarga descontada a queda ôhmica.

CAPÍTULO 4

*Resultados e discussão –
Caracterização e estudo das
propriedades físico-químicas dos
buckypapers*

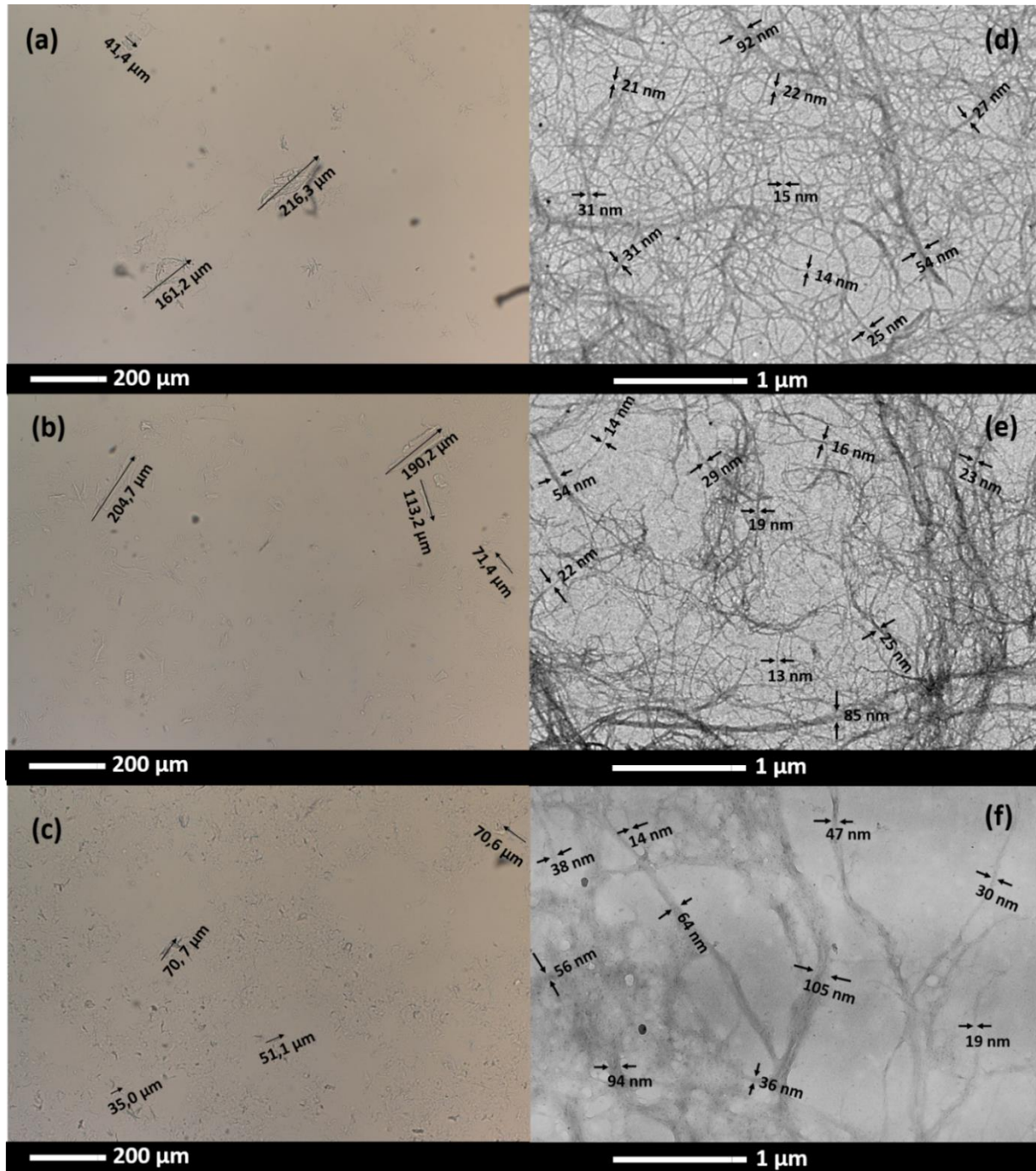
4 CARACTERIZAÇÃO DOS BUCKYPAPERS

Antes de avaliar o desempenho eletroquímico dos eletrodos compósitos e elucidar seus mecanismos de acúmulo de carga, é necessário conhecer as propriedades físico-químicas dos BPs utilizados como eletrodo, a fim de relacioná-las aos resultados eletroquímicos obtidos para cada sistema. Neste trabalho, foram empregadas para a confecção dos BPs NTCs de poucas paredes e três NFCs de fontes diferentes. Inicialmente, antes de serem incorporadas aos BPs, essas NFCs foram caracterizadas.

4.1 Nanofibrilas de celulose

Nesta seção serão discutidas as características morfológicas, as propriedades espectroscópicas e a hidrofiliabilidade das diferentes NFCs. Para a caracterização morfológica, as imagens de MO e de MET foram obtidas, conforme a **Figura 4.1**.

Figura 4.1: Imagens de MO das fibras α -NFC, β -NFC e γ -NFC respectivamente em (a), (b) e (c) e MET das mesmas fibras, respectivamente, em (d), (e) e (f)



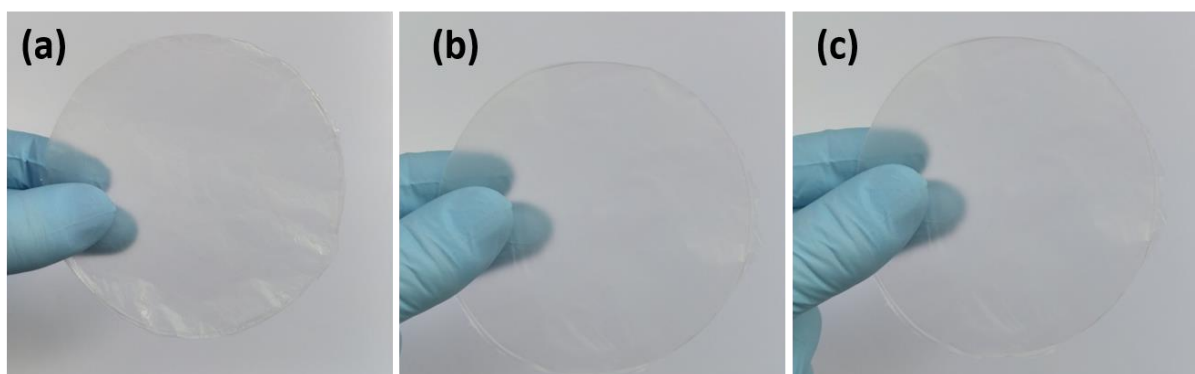
Fonte: Próprio autor.

A MO das dispersões de NFCs mostram que após a desfibrilação mecânica foi possível a obtenção de estruturas com comprimentos variados e inferiores a 250 μm para α -NFC e β -NFC (**Figura 4.1 a e b**, respectivamente) (medidos usando o software *ImageJ*). γ -NFC apresenta fibras com os menores comprimentos e com média de 57 μm (**Figura 4.1c**). As estruturas observadas por MET são formadas por fios

enovelados de celulose com diâmetros que variam na faixa de 10 à 100 nm, que justificam a denominação “nanofibrila”. Imagens de MET para as nanofibrilas α -NFC, β -NFC e γ -NFC são apresentadas nas **Figuras 4.1 d, e e f**, respectivamente.

Para avaliar as propriedades espectroscópicas, foram obtidos filmes de (a) α -NFC, (b) β -NFC e (c) γ -NFC (**Figura 4.2**) com espessura média de 0,08 mm, por meio da evaporação em placa (*casting*) das suspensões de NFCs.

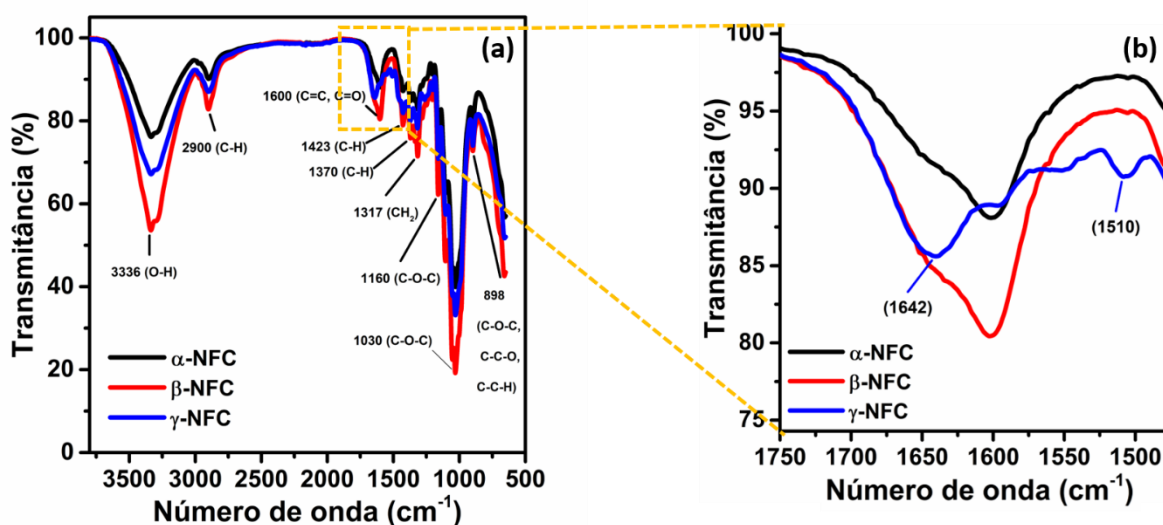
Figura 4.2: Filmes produzidos a partir das NFCs: (a) α -NFC, (b) β -NFC e (c) γ -NFC



Fonte: Próprio autor.

Todos os filmes obtidos são visualmente similares, além de maleáveis, não quebradiços e translúcidos. A partir desses filmes foi realizada a análise de FTIR, conforme a **Figura 4.3**.

Figura 4.3: Espectro de FTIR dos filmes de celulose α -NFC, β -NFC e γ -NFC sendo em (a) 4000-600 cm^{-1} e (b) 1750-1475 cm^{-1}

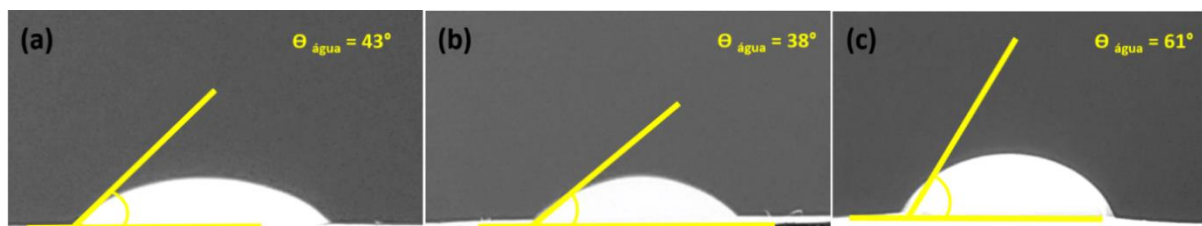


Fonte: Próprio autor.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as NFCs oxidadas (α -NFC e β -NFC) apresentaram bandas centradas, majoritariamente, no mesmo número de onda, porém com intensidades diferentes. Já a NFC que passou pela oxidação TEMPO (γ -NFC), além das bandas identificadas nas demais nanofibrilas, apresentou mais duas bandas, uma centrada **1510 cm⁻¹** que pode estar associada à presença de grupos **C=O** de carboidratos e uma banda **1642 cm⁻¹** referente ao alongamento simétrico de grupos carboxílicos **C=O**, bem como ao estiramento e deformação angular de ligações de grupos O-H [80]. Todas as bandas encontradas são correspondentes às principais bandas observadas na literatura para fibras de celulose [80–84]. Sendo uma banda larga centrada em **3336 cm⁻¹** associada à frequência de estiramento da ligação **O-H**, em que o grupo hidroxila participa de ligação de hidrogênio intra e intermolecular na molécula de celulose. A **2900 cm⁻¹** uma banda referente ao estiramento assimétrico da ligação **C-H** de carbonos *sp*³ da celulose, um modo vibracional em **1600 cm⁻¹** associado ao estiramento **C=C** e **C=O** – presente em anéis aromáticos de lignina; uma banda centrada em **1423 cm⁻¹** relativa à deformação angular de grupo **C-H** no plano de lignina e carboidratos; bandas em **1370 cm⁻¹** e **1317 cm⁻¹** associadas, respectivamente, a deformação angular simétrica dos grupos **C-H** no plano de celulose e hemicelulose e à deformação angular do grupo **CH₂** no plano da celulose [84]. O modo vibracional centrado em **1160 cm⁻¹** é relativo ao sistema **C-O-C**, presente em lignina e hemicelulose, podendo também ser referente a um estiramento C-O-C em ligação β -glicosídica β (1-4) na celulose [83]. Em **1030 cm⁻¹** aparece uma banda de estiramento das ligações **C-O-C**, característica de anéis de piranose de álcoois primários e secundários presentes na celulose [80]. Por fim, o modo vibracional em **898 cm⁻¹** corresponde ao estiramento da ligação glicosídica de C-O-C, C-C-O e C-C-H de C(5) e C(6). Essa banda fica mais intensa após tratamento alcalino das fibras, indicando a pureza da celulose [80].

Tendo por base as medidas de ângulo de contato entre a superfície dos filmes de celulose e a água (**Figura 4.4**), buscou-se avaliar se há uma diferença significativa de hidrofiliabilidade entre as diferentes matrizes celulósicas.

Figura 4.4: ângulo de contato dos filmes de NFC (a) α -NFC, (b) β -NFC e (c) γ -NFC



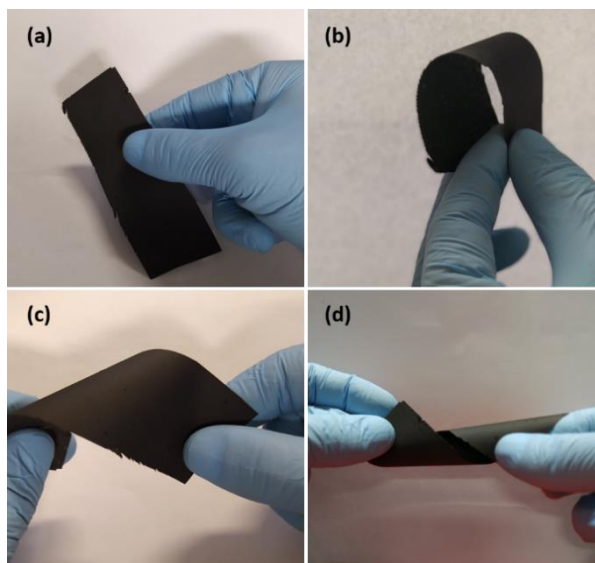
Fonte: Próprio autor.

A partir dos valores médios encontrados para os filmes α -NFC (43°), β -NFC (38°) e γ -NFC (61°), pode-se inferir que o β -NFC é o filme mais hidrofílico enquanto γ -NFC é o mais hidrofóbico. Isso pode estar relacionado ao fato de que a γ -NFC não passou pelo processo de oxidação TEMPO que, poderia promover uma melhor interação da superfície oxidada com a água. Uma outra possibilidade é a forma com que material se organiza durante o *casting*, para compor o filme. É possível que as nanofibrilas que compõem a γ -NFC, por terem comprimentos menores, fiquem mais aglomeradas, durante esse processo, realizando mais interações intermoleculares (nanofibrila-nanofibrila), o que impede que parte dos grupos polares presentes na superfície dessas nanofibrilas estejam disponíveis para interagir com a água, tornando esse filme menos hidrofílico do que os demais.

4.2 Buckypapers

Nesta seção serão discutidos os resultados de caracterização morfológica, as propriedades texturais, elétrica, mecânica e de hidrofiliicidade dos BPs compostos por NTCs/NFCs. E, de forma comparativa, os resultados obtidos serão confrontados com a caracterização de um BP/sem celulose. A **Figura 4.5** apresenta as fotografias dos BPs obtidos.

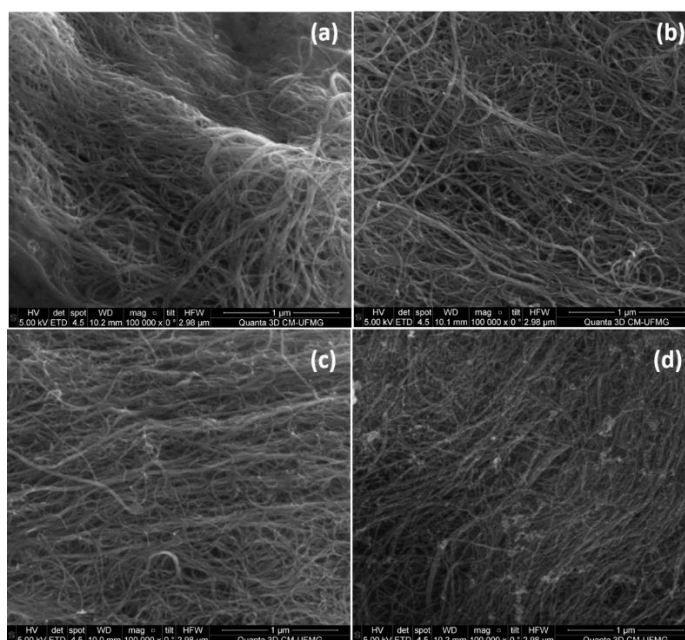
Figura 4.5: Fotografias dos BPs flexíveis: (a) BP/sem celulose, (b) α -BP, (c) β -BP e (d) γ -BP



Fonte: Próprio autor.

Todos os BPs confeccionados apresentaram excelente moldabilidade e flexibilidade. Sendo filmes de mesma aparência, pretos e maleáveis, e com espessura na faixa de 0,048 a 0,076 mm. A microestrutura da superfície desses BPs foi investigada por MEV (**Figura 4.6**).

Figura 4.6: Imagens de MEV dos *buckypapers* (a) α -BP, (b) β -BP, (c) γ -BP e (d) BP/sem celulose

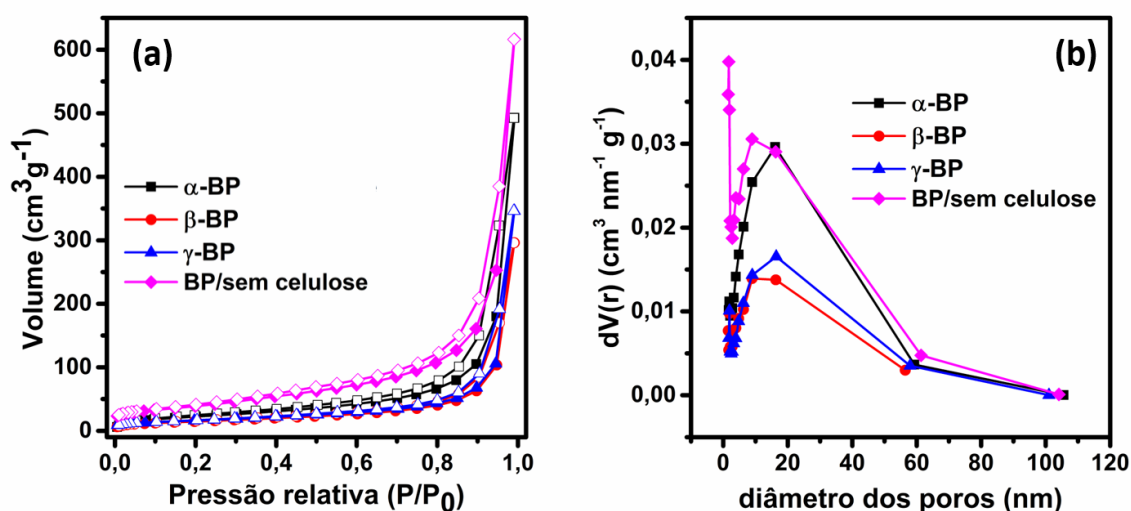


Fonte: Próprio autor.

Nota-se, nas micrografias do α -BP, β -BP e γ -BP (**Figura 4.6a, b e c**, respectivamente) uma rede de NTCs e NFCs emaranhados entre si, com feixes aglomerados ou nanoestruturas isoladas, porém desorganizadas. As imagens são muito similares e não é possível fazer distinção entre NTC e NFC presentes nos compósitos ou entre os diferentes BPs em termos de contraste. Isso porque os dois componentes dos BPs são estruturas carbonosas e com tamanhos similares. Tendo valores de comprimento inferiores a 250 e 300 μm ; e diâmetro mínimos de 10 e 3 nm, respectivamente para as NFCs e NTCs, estando essas dimensões na mesma ordem de grandeza. O BP/sem celulose (**Figura 4.6d**) corrobora com essa afirmação, uma vez que não há uma diferenciação significativa entre as micrografias dos BPs contendo as NFCs para o BP/sem celulose em termos de contraste.

Na confecção de eletrodos de SCs o conhecimento de suas propriedades texturais é fundamental, especialmente, as áreas superficiais específicas e o volume de poros. A **Figura 4.7** apresenta em **(a)** as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e em **(b)** as curvas de distribuição de poros para todos os BPs.

Figura 4.7: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) e distribuição de tamanho de poros para os diferentes BPs



Fonte: Próprio autor.

As isotermas de todos os BPs podem ser caracterizadas como do Tipo IV (classificação IUPAC) típicas de materiais, majoritariamente, mesoporosos [85]. Nesse tipo de isoterma, tem-se a adsorção em monocamada, refletida em uma

pequena etapa na região de baixa pressão, devido à baixa contribuição microporosa. Após essa primeira etapa, o aumento na quantidade adsorvida é devido à adsorção em multicamadas. E, em alta pressão relativa, as curvas apresentam um *loop* de histerese (H3-IUPAC) associado à condensação capilar de N₂ em orifícios interparticulares [85].

As curvas de distribuição de poros (**Figura 4.7b**) mostram que todos os materiais são majoritariamente mesoporosos, com um aumento nos diâmetros máximos dos BPs do α -BP (16,1 nm), β -BP (16,1 nm) e γ -BP (16,5 nm) se comparados ao BP/sem celulose (9,0 nm).

As áreas superficiais específicas e o volume total de poros de todos os BP foram mensurados (**Tabela 4.1**).

Tabela 4.1: Valores das áreas superficiais específicas e dos volumes totais de poros para os diferentes BPs

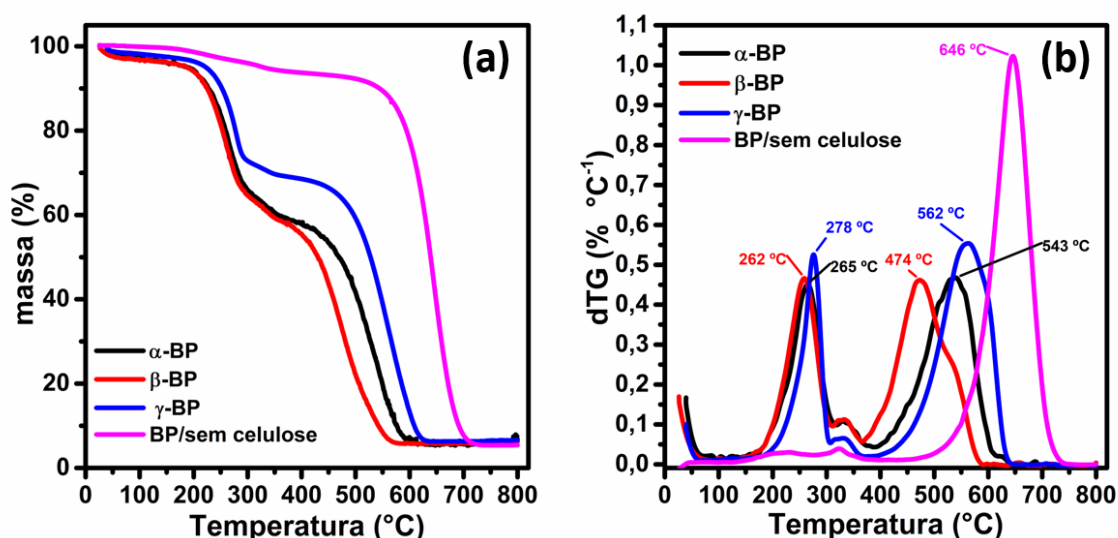
Amostra	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)
BP/sem celulose	142	0,950
α -BP	84	0,762
β -BP	54	0,458
γ -BP	59	0,536

Fonte: Próprio autor.

Constata-se que para o α -BP, β -BP e γ -BP as áreas superficiais específicas são inferiores à 85 m² g⁻¹. E o volume total de poros em cada compósito não superam 0,762 cm³ g⁻¹. Os valores obtidos tanto para área quanto para o volume total de poros desses três BPs são todos da mesma ordem de grandeza, uma pequena diferença está associada à incerteza da técnica. Logo, para esses valores não há uma diferença significativa a ser considerada. Em contrapartida, o BP/sem celulose apresenta área superficial específica de 142 m² g⁻¹ e volume de poros de 0,950 cm³ g⁻¹. A redução de área dos BPs contendo as NFCs em relação ao BP/sem celulose, ocorre devido ao emaranhamento entre as NFCs e os NTCs do compósito. Além disso, essas áreas são baixas, frente a diversos materiais carbonáceos empregados como eletrodos, descritos na literatura de SCs, tais como CA (1986,79 m² g⁻¹), NTCs no formato de pastilhas (256,29 m² g⁻¹), pellets (435 m² g⁻¹) e oxido de grafeno reduzido (472,16 m² g⁻¹) [20,86].

As medidas termogravimétricas permitiram avaliar a estabilidade térmica e a composição dos BPs produzidos. Para isso, foram obtidas as curvas de TG (Figura 4.8a) e sua derivada, dTG (Figura 4.8b) desses materiais.

Figura 4.8: Curvas de (a) TGA e (b) dTG dos diferentes BPs



Fonte: Próprio autor.

Os compósitos contendo as NFCs apresentaram dois eventos térmicos principais em atmosfera de ar sintético. A primeira perda de massa principal ocorre na faixa de temperatura de 152-369 °C; 132-363 °C; 154-373 °C, respectivamente para o α-BP, β-BP e γ-BP. Esse evento correspondente à degradação do material celulósico presente nos BPs [70,74]. E que não aparece na curva do BP/sem celulose. As perdas de massa anteriores a esse primeiro evento, em todos os BPs, não passam de 3% e estão relacionadas à eliminação de água fisiosorvida [70]. As dTGs permitem uma maior visualização desse evento de degradação das NFCs, cujas temperaturas médias encontradas foram de 265 °C (α-BP), 262 °C (β-BP) e 278 °C (γ-BP). E a partir do percentual de perda de massa, nesse processo, para o α-BP (37,15%), β-BP (37,97%) e γ-BP (28,16%) pode-se afirmar que o compósito γ-BP tem menor quantidade de NFC em sua composição.

O segundo evento térmico, ocorre na faixa de 384-657 °C; 366-593 °C e 384-649 °C, respectivamente para o α-BP, β-BP e γ-BP. E está relacionado à degradação dos NTCs presentes nos compósitos. Evidenciado em um único evento no BP/sem celulose (450-748 °C). Avaliando as dTGs, observa-se uma perda de

estabilidade térmica nos NTCs que compõem o β -BP. Uma vez que esses NTCs sofrem degradação em uma temperatura inferior, centrada em 474 °C, comparativamente as temperaturas de degradação de NTCs no α -BP (543 °C) γ -BP (562 °C) e BP/sem celulose (646 °C). Uma possível explicação para essa perda de estabilidade seria que a estrutura dos NTCs no β -BP pode ter sofrido maior dano durante o cisalhamento na etapa de preparo do material. Por fim, com base na perda de massa, nessa etapa, do α -BP (53,09%), β -BP (52,52%) e γ -BP (62,42%) nota-se que o γ -BP possui o maior percentual de NTC.

A resistividade e condutividade desses compósitos, determinadas pelo método da sonda de 4 pontas (**Tabela 4.2**), foi mensurada para os BPs contendo as NFCs e para o BP/sem celulose.

Tabela 4.2: Valores de resistividade e condutividade dos materiais eletródicos

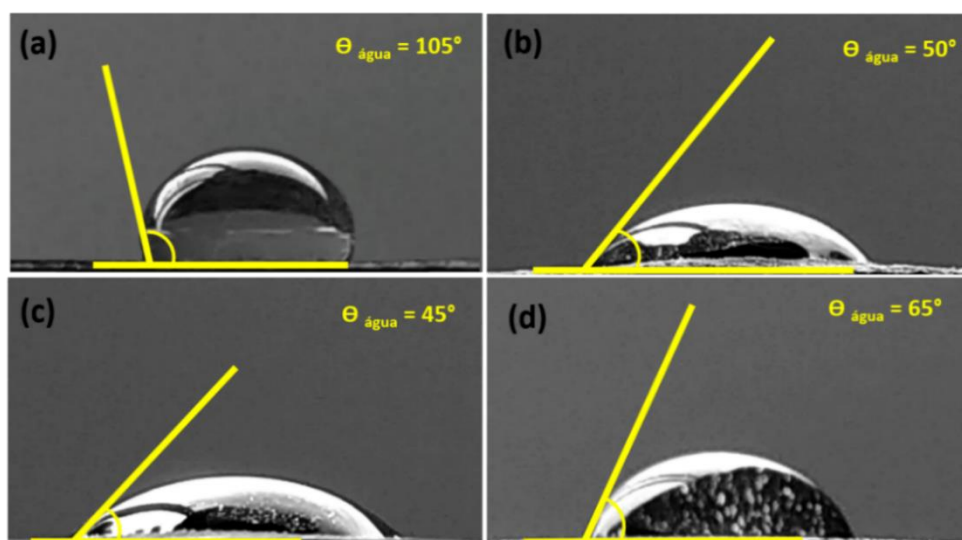
Eletrodo	Resistividade (Ω cm)	Condutividade (S cm ⁻¹)
BP/sem celulose	1,35	0,74
α -BP	6,85	0,15
β -BP	2,28	0,45
γ -BP	2,14	0,47

Fonte: Próprio autor.

Como esperado, o BP contendo apenas NTCs apresentou o menor valor de resistividade (1,35 Ω cm) e, consequentemente, o maior valor de condutividade (0,74 S cm⁻¹), se comparado aos compósitos contendo celulose. Em relação aos BPs incorporados com as NFCs, o material com a menor valor de resistência e, consequentemente, maior valor de condutividade é o γ -BP (2,14 Ω cm e 0,47 S cm⁻¹). Uma justificativa para esses valores encontrados é o fato de que esse compósito apresenta o maior percentual de NTC em sua composição (62,42%). Isso porque a presença de celulose aumenta a resistividade do BP [70]. Apesar da inserção de uma fração de até 38% de celulose, as condutividades dos compósitos não são depreciadas substancialmente, e elas continuam na mesma ordem de grandeza do BP/sem celulose. Sendo, inclusive de ordem superior a alguns materiais de carbono descritos na literatura de SCs, tais como o CA (0,073 S cm⁻¹) e carbono mesoporo (0,003 S cm⁻¹) [20].

A hidrofiliçidade dos BPs também foi avaliada. Para isso, os ângulos de contato entre a superfície dos BPs e a gota d'água foram medidos para os compósitos BP/sem celulose (105°), α -BP (50°), β -BP (45°) e γ -BP (65°) (**Figura 4.9**).

Figura 4.9: Ângulo de contato dos compósitos (a) BP/sem celulose, (b) α -BP, (c) β -BP e (d) γ -BP

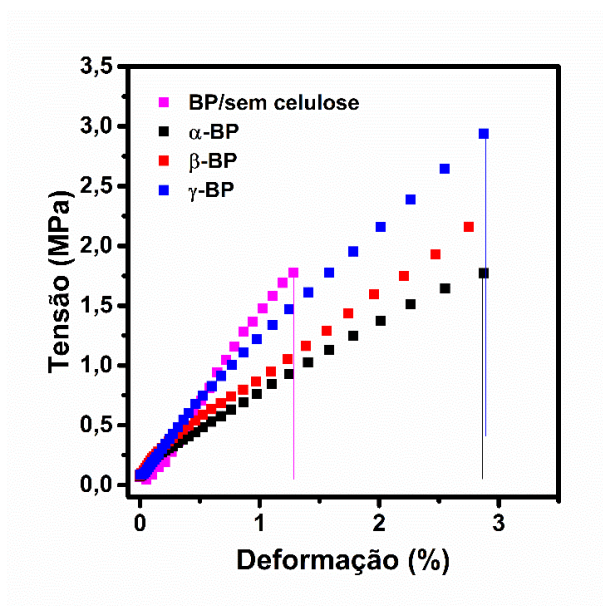


Fonte: Próprio autor.

Comparando os BPs que contém as NFCs com o BP/sem celulose, nota-se um aumento da hidrofiliçidade e, conseqüentemente, da molhabilidade ao se adicionar as NFCs aos BPs. E essa melhor hidrofiliçidade é desejada para eletrodos de SCs redox, pois melhora a molhabilidade ao eletrólito aquoso, diminuindo a resistência da célula [70]. Dentre estes, o β -BP apresenta menor ângulo de contato, sendo então o material mais hidrofílico. Nota-se que os BPs preparados com as NFCs, que passaram por um processo de oxidação, apresentaram melhor molhabilidade. Este último, possui a matriz celulósica γ -NFC que, também, apresentou maior ângulo de contato no teste feito para os filmes contendo apenas NFC (**Figura 4.4**).

Uma comparação entre as propriedades mecânicas dos BPs contendo as NFCs em relação ao BP/sem celulose é fundamental para avaliar o grau de reforço que as NFCs promovem no BP, conforme apresentado na **Figura 4.10**.

Figura 4.10: Curvas de tensão versus deformação para o BP/sem celulose, α -BP, β -BP e γ -BP



Fonte: Próprio autor.

Avaliando as curvas de tensão versus deformação de todos os BPs, nota-se que, inicialmente, abaixo de 0,3% de deformação, há um estágio preliminar de acomodação do material, que pode estar relacionada a um alongamento dos feixes de NTCs e NFCs que estão, inicialmente, curvos e enrolados [87]. Após essa acomodação, ocorre a deformação elástica dos BPs até a ruptura, devido ao desprendimento dos nós entre os feixes de NTCs e NFCs com o rompimento das interações de van der Waals e de interações dipolo-dipolo-induzido [88].

Dentre os BPs contendo as NFCs, os percentuais de deformação até a ruptura para o α -BP (2,88%), β -BP (2,76%) e γ -BP (2,88%) não apresentam uma diferença significativa. Porém as tensões de ruptura de 1,76 MPa (α -BP), 2,15 MPa (β -BP) e 2,95 MPa (γ -BP), demonstram que o γ -BP é mais resistente, demandando maior energia para que o material seja rompido. O que indica que as interações entre as NFCs e os NTCs no γ -BP são mais fortes. Comparativamente ao BP/sem celulose, que rompeu com uma deformação de 1,28% e uma tensão máxima de 1,77 Mpa, os BPs incorporados com as NFCs exibiram um aumento máximo de 125% na resistência à tração e 67% de aumento na tensão máxima de ruptura. O que pode ser justificado pela presença de grupos funcionais polares nas NFCs que promovem uma interação intermolecular mais forte, se comparada as interações de van der Waals entre

NTC-NTC. Isso demonstra, finalmente, que as NFCs são um excelente componente de reforço para a confecção dos eletrodos.

Tendo como base os resultados apresentados de caracterização desses BPs, é possível afirmar que, o preparo de BPs de NTC/NFC resulta em um material promissor para ser empregado como eletrodo de SCs redox, principalmente, se comparado ao BP/sem a celulose. Isso porque a adição das NFCs resulta em um ganho de hidrofiliabilidade e de resistência mecânica, sem que haja perda significativa da condutividade proveniente dos NTCs. Ou seja, mesmo com uma fração mássica de celulose de até 37,97% (β -BP), não houve uma redução expressiva nos valores de condutividade desses materiais. Ademais foi possível obter BPs térmica e mecanicamente estáveis – tanto em deformação como em tensão máxima de ruptura. Os BPs obtidos são finos e flexíveis, o que os colocam como possíveis materiais eletródicos a serem empregados em dispositivos miniaturizados. Nesse sentido, no capítulo 5, será apresentado e discutido os resultados de desempenho eletroquímico desses BPs empregados como eletrodos de SCs redox.

CAPÍTULO 5

Resultados e discussão – Estudo eletroquímico e avaliação de desempenho dos buckypapers como eletrodos de supercapacitores redox

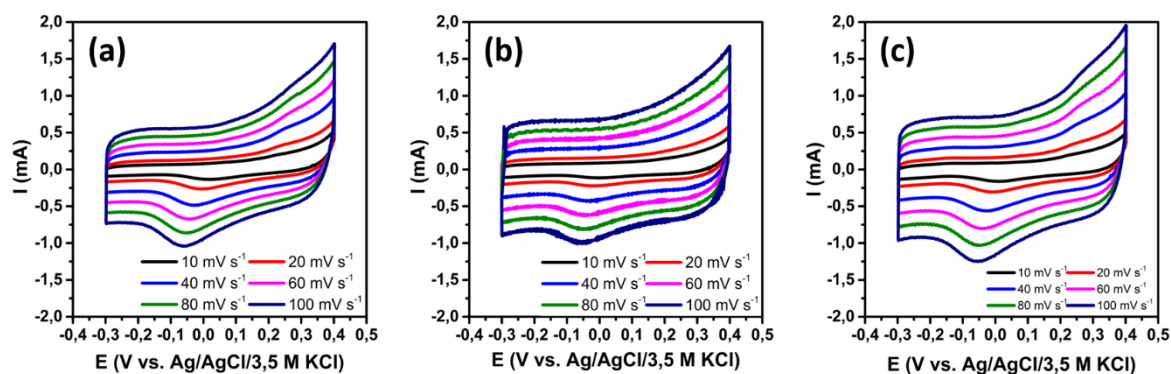
5 ESTUDO ELETROQUÍMICO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS FILMES NTC/NFC COMO ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES REDOX

5.1 Estudo dos eletrodos compósitos em eletrólito redox alcalino

Nesta seção serão discutidos o mecanismo e os resultados do desempenho eletroquímico dos diferentes BPs (α -BP, β -BP e γ -BP) como eletrodos de SCs, empregando 0,1 M $K_4[Fe(CN)_6]$ / 3,0 M KOH como eletrólito redox em células montadas na configuração de três eletrodos.

Inicialmente, os BPs foram avaliados apenas utilizando o eletrólito de suporte, 3,0 M KOH. Essa avaliação teve como objetivo conhecer a estabilidade eletroquímica dos eletrodos compósitos na janela de potencial entre -0,3 e +0,4 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl) em meio alcalino, seu mecanismo e sua capacidade de acúmulo de carga na ausência do aditivo redox. A **Figura 5.1** apresenta os voltamogramas cíclicos, obtidos em diferentes velocidades de varredura, para as células construídas com (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP.

Figura 5.1: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para as células contendo como eletrodo compósito: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 3,0 M de KOH



Fonte: Próprio autor.

Todos os eletrodos foram avaliados na mesma janela de potencial (-0,3 e +0,4 V vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl), apresentando curvas VC com perfil capacitivo típico (perfil retangular), devido à predominância do mecanismo de acúmulo de carga via DCEL. Esse perfil retangular pode ser explicado a partir da equação 11 que mostra a dependência da resposta de corrente em função da velocidade de varredura $\left(\frac{dV}{dt}\right)$ em um SC ideal [20].

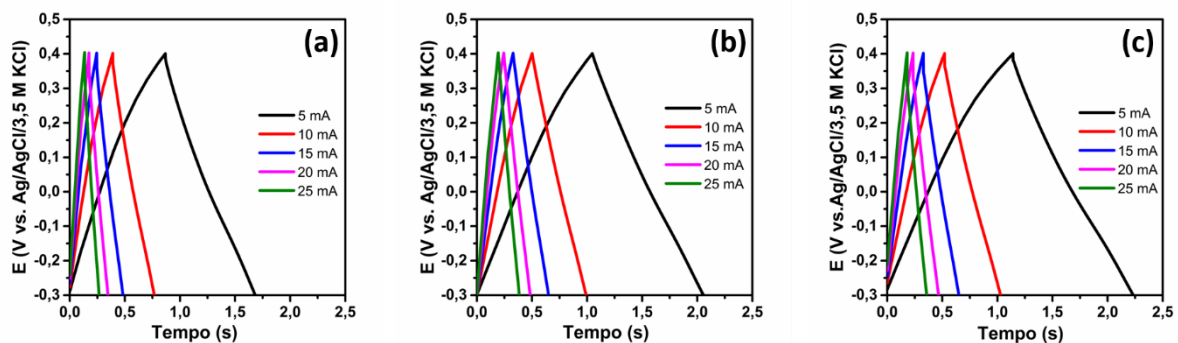
$$i = C \frac{dV}{dt} \quad (11)$$

Durante a VC, uma velocidade de varredura constante é aplicada e, para um SC ideal, a capacitância também é constante, logo, pela equação 11 tem-se que, em um SC ideal, a resposta de corrente é constante durante o carregamento e descarregamento do dispositivo [20].

O aumento no sinal da corrente positiva após +0,15 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl) bem como o pico a -0,053 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl), que aparece na varredura catódica, também são comuns nos três voltamogramas apresentados. Tais processos ocorrem devido às reações pseudocapacitivas irreversíveis oriundas de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície dos eletrodos [19,70].

A predominância do mecanismo de DCEL nas células contendo os BPs imersos em 3,0 M KOH também é manifestada nas medidas de cronopotenciometria cíclica. As curvas apresentadas na **Figura 5.2** foram obtidas para todos os BPs e mostram a predominância, da evolução linear do potencial nas etapas de carga e descarga galvanostáticas.

Figura 5.2: Curvas galvanostáticas obtidas em diferentes valores de corrente para as células contendo (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 3,0 M de KOH



Fonte: Próprio autor.

Esse comportamento, predominantemente, linear do potencial no tempo, pode ser explicado a partir da equação da capacitância (equação 12) combinada com a definição de corrente elétrica (equação 13) [20,29]:

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} \quad (12)$$

$$i = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad (13)$$

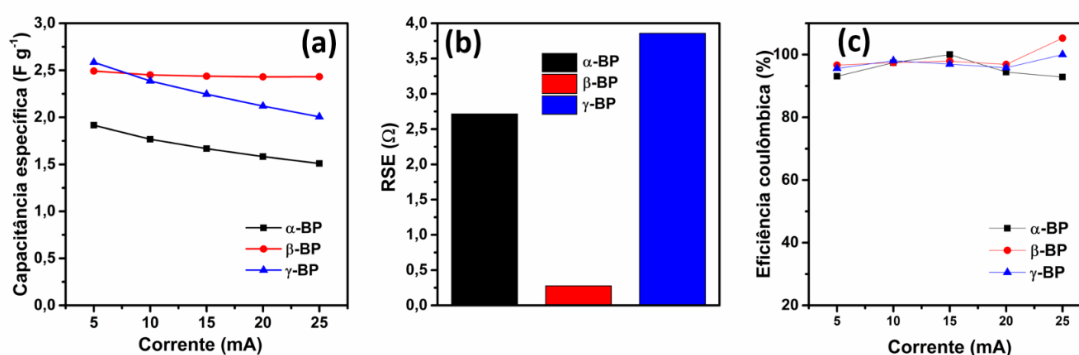
$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{i}{C} = \text{const} \quad (14)$$

no qual, C corresponde à capacitância do eletrodo, dq a variação de carga, ΔV , i e Δt , correspondem, respectivamente, a variação do potencial, a corrente aplicada e a variação do tempo.

Combinando as equações (12) e (13) pode-se chegar à relação dada pela equação (14). Veja que ao ser aplicada uma corrente externa constante, em um SC ideal cuja capacitância é uma constante, a evolução do potencial no tempo também será uma constante [20]. Assim, em correntes positivas os valores de potencial irão aumentar com uma inclinação (i/C) ao longo do tempo. E ao inverter o sentido da corrente a razão (i/C) terá apenas o sinal invertido e o potencial irá decrescer, resultando no perfil triangular ao final de um ciclo. Entretanto, nas curvas obtidas, nota-se um pequeno desvio desse comportamento ideal, devido às reações pseudocapacitivas que também foram identificadas nas curvas de VC. Esse desvio é mais sutil nas medidas cronopotenciométricas porque estas impõem o acúmulo de carga em toda a extensão mássica do eletrodo. Já as medidas voltamétricas são mais sensíveis aos eventos eletroquímicos de superfície [19].

A partir das curvas galvanostáticas, foram calculados os parâmetros eletroquímicos: (a) capacitância específica, (b) resistência em série equivalente (RSE) e (c) eficiência coulombica em função das correntes aplicadas (**Figura 5.3**).

Figura 5.3: Dados galvanostáticos dos eletrodos: em (a) Capacitância específica (b) RSE e (c) Eficiência coulombica em função da corrente aplicada



Fonte: Próprio autor.

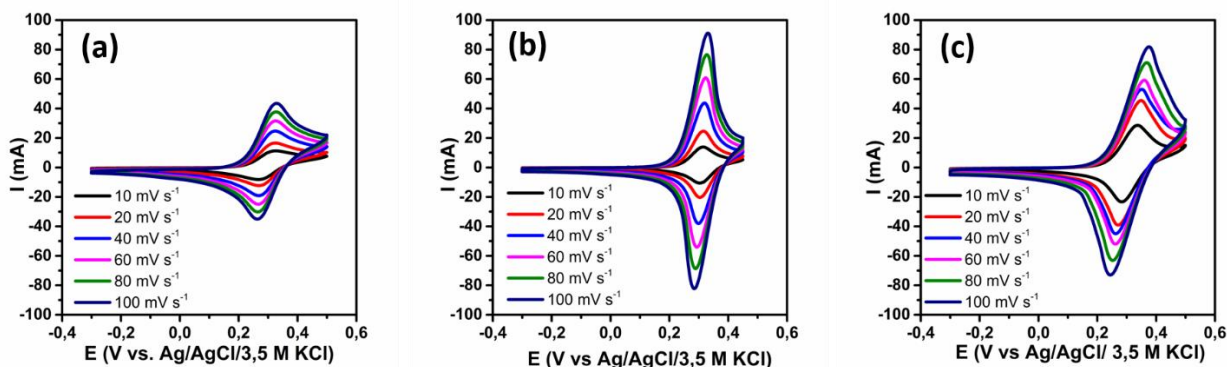
Os valores de capacitância específica (C_{esp}) obtidos, a nível de eletrodo, para todos os BPs estudados encontram-se na faixa de 1,5 – 3,0 F g⁻¹, em todas as

correntes avaliadas. Esses valores são baixos mesmo em relação aos eletrodos convencionais utilizados em capacitores eletroquímicos de primeira geração, devido à baixa área superficial específica dos BPs ($< 90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [89]. Comparando-se os valores de C_{esp} obtidos na maior corrente aplicada (25 mA) em relação à menor (5 mA), nota-se que a célula construída com β -BP apresenta a maior retenção de carga em alta taxa (97,6%). Esse resultado está de acordo com o menor valor da resistência em série equivalente (RSE) medida para β -BP (0,28 Ω). Isso porque nas maiores demandas de corrente, sistemas mais resistivos consomem parte da corrente aplicada no carregamento do sistema, reduzindo o acúmulo de carga no eletrodo. Além disso, as menores resistências encontradas para a célula construída com β -BP podem ser justificadas pela maior hidrofiliabilidade (**Figura 4.9**), e, conseqüentemente, melhor molhabilidade observada para esse filme, resultando em um desempenho superior do material eletródico.

As eficiências coulômbicas (ϵ) com percentuais acima de 92%, encontradas em todas as células (**Figura 5.3c**) mostram que a faixa de potencial na qual os BPs foram estudados (-0,3 à +0,4 V vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl) é ampla e adequada para esse tipo de sistema, estando dentro da janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito. Isso porque ϵ reflete o consumo indesejável de elétrons em decorrência de processos de degradação da célula, como a decomposição do eletrólito ou dos materiais que constituem o eletrodo, eventos de autodescarga ou pequenos curtos circuitos [20].

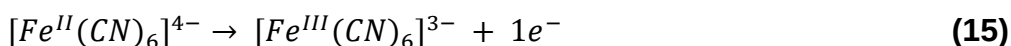
Apesar dos baixos valores de C_{esp} obtidos para os BPs - se comparados a eletrodos convencionais de alta área superficial específica ($> 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que atingem valores superiores a 25 F g^{-1} [89] - esses sistemas podem ser otimizados para maximizar a capacidade de acúmulo de carga empregando os aditivos redox. Para isso, o $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foi adicionado ao eletrólito em virtude da reversibilidade do par redox $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ e por sua já conhecida aplicabilidade em SCs redox [38,42,46,70,90]. A **Figura 5.4** apresenta os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para as células, confeccionadas na configuração de três eletrodos e construídas com (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 0,1 M de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/3,0 \text{ M}$ de KOH.

Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para as células contendo como eletrodo compósito: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP e como eletrólito a solução de 0,1 M de $K_4[Fe(CN)_6]$ em 3,0 M de KOH

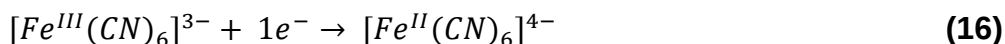


Fonte: Próprio autor.

Com a adição do $K_4[Fe(CN)_6]$ ao eletrólito, sinais redox oriundos do par $Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ aparecem centrados em +0,31 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl) em todas as células. Isso indica que os três BPs estudados têm a capacidade de eletrossorver e eletrocatalisar a reação do complexo de ferro em sua interface. Nas três células, quando o potencial aplicado nos BPs atinge +0,15 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl), inicia-se a oxidação do $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ na interface eletrodo/eletrólito com a transferência de um elétron por espécie para a superfície do BP (**equação 15**) [91]:



Com o aumento do potencial acima de +0,15 V, a corrente de resposta aumenta, fazendo com que surja o pico de corrente anódica com posterior decaimento à medida que o transporte de massa de $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ para a interface eletrodo/eletrólito diminui. A corrente então decai conforme a solução adjacente ao eletrodo se torna deficiente em $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$. Em +0,5 V a varredura de potencial é revertida e induz a redução das espécies $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ formadas (**Equação 16**) [91]. Na redução, a corrente catódica aumenta rapidamente até que a polarização por transporte de massa de $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ para superfície do BP se torne decrescente.



Embora os eletrodos compósitos estudados neste trabalho não tenham uma grande capacidade de acúmulo de carga capacitiva, após a adição do aditivo redox os picos de corrente faradaica chegam a superar a corrente capacitiva em mais de 4000%. Logo, esse resultado atesta que os BPs são compósitos adequados para serem empregados como eletrodos de SCs redox.

A partir das curvas de VC é possível estimar, com base na equação (17), a concentração de aditivo redox adsorvido na superfície ativa do eletrodo (Γ) [92].

$$\Gamma = \frac{Q_{pa}}{nA_{geo}F} \quad (17)$$

na qual:

Q_{pa} : a carga consumida obtida a partir da integração do pico anódico

n : o número de elétrons envolvidos na semi-reação redox ($n = 1$)

A_{geo} : a área geométrica do eletrodo (1,13 cm²)

F : constante de Faraday

Os cálculos de Γ , realizados nas curvas medidas à 10 mV s⁻¹, revelam que γ -BP é o eletrodo que mais adsorve a espécie redox (1,95 x 10⁻⁶ mol cm⁻²), contrapondo ao α -BP (9,16 x 10⁻⁷ mol cm⁻²) e β -BP (9,60 x 10⁻⁷ mol cm⁻²). Esse maior acúmulo de íons na superfície do γ -BP pode ser justificado pelo fato desse compósito ser o mais condutor (0,47 S cm⁻¹) dentre os três materiais (**Tabela 4.2**), facilitando a eletrossorção.

As medidas voltamétricas também permitem avaliar o mecanismo de transferência de carga dos processos eletródicos que pode ser controlado por processos difusionais e/ou adsorptivos, havendo uma predominância de um deles [93]. A relação matemática que permite atestar se a resposta eletroquímica na VC é controlada, majoritariamente, por difusão é conhecida como equação de *Randles-Sevcik* (18) [93].

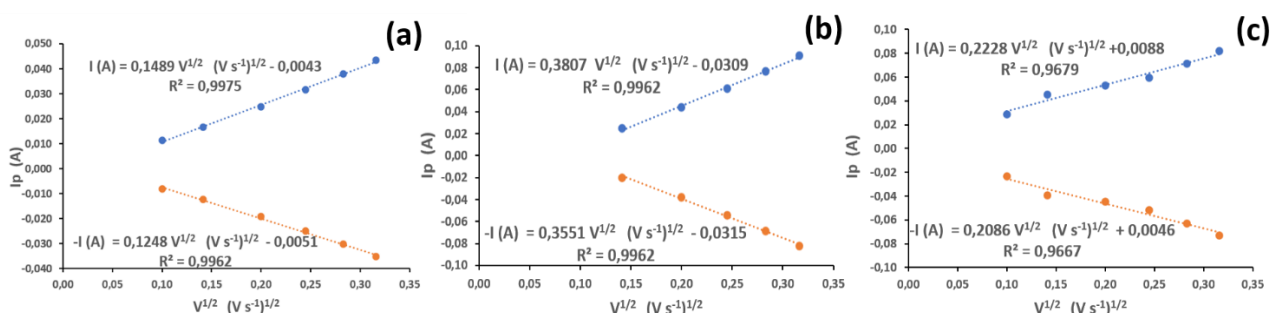
$$i_p = 0,446nFAC_0 \left(\frac{nFvD_0}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

na qual, i_p (A) representa a corrente de pico (anódica ou catódica), n o número de elétrons transferidos na reação redox, F (C mol⁻¹) a constante de Faraday, v (V s⁻¹) a velocidade de varredura de potencial, A (cm²) a área superficial do eletrodo –

geralmente utiliza-se a área geométrica – D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) o coeficiente de difusão da espécie redox e C_0 (mol cm^{-3}) sua concentração.

Obtendo-se correlação ($R^2 \rightarrow 1$) ao linearizar os valores de i_p em função da raiz quadrada de ν , pode-se atestar a predominância de um mecanismo eletroquímico controlado por difusão [93]. Tendo isso em vista, a partir das curvas VC (**Figura 5.4a, 5.4b e 5.4c**), as curvas i_p vs $\nu^{1/2}$ foram obtidas com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) (**Figura 5.5**).

Figura 5.5: Linearização das correntes de pico anódico e catódico a partir dos dados VC dos eletrodos compósitos: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 0,1 M de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/3,0 \text{ M}$ de KOH



Fonte: Próprio autor.

A partir dos valores encontrados para R^2 , próximos a 1 em todos os casos, atesta-se que a cinética de transferência de carga foi regida, majoritariamente, por um mecanismo de difusão do par redox $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. Quanto aos desvios de linearidade encontrados, eles são consequência de um regime de *quase-reversibilidade* eletroquímica ou de contribuições causadas por adsorção do aditivo redox na superfície do eletrodo [93]. A reversibilidade dos processos eletroquímicos também pode ser avaliada com base na razão entre as i_p e a separação entre os potenciais dos picos anódicos e catódicos ($\Delta E_p = E_a - E_c$). Isso porque para um processo *idealmente reversível* ΔE_p vale $\left(\frac{57}{n}\right) \text{ mV}$ à 25°C , sendo n o número de elétrons trocados na reação redox. Nesse processo, ΔE_p se mantém constante para qualquer ν [94]. Já, em um processo *quase-reversível*, ΔE_p varia com a mudança de ν , enquanto que para um mecanismo predominantemente *adsortivo*, não há separação entre os potenciais de pico ($\Delta E_p = 0$) [93]. A **Tabela 5.1** apresenta esses

valores de razão entre correntes de pico (i_{pc}/i_{pa}) e de ΔE_p para as três células estudadas.

Tabela 5.1: Razões entre as correntes de pico e seus potenciais de separação extraídos dos voltamogramas cíclicos para todos os eletrodos em 0,1 M de $K_4[Fe(CN)_6]$ /3,0 M de KOH em diferentes velocidades de varredura

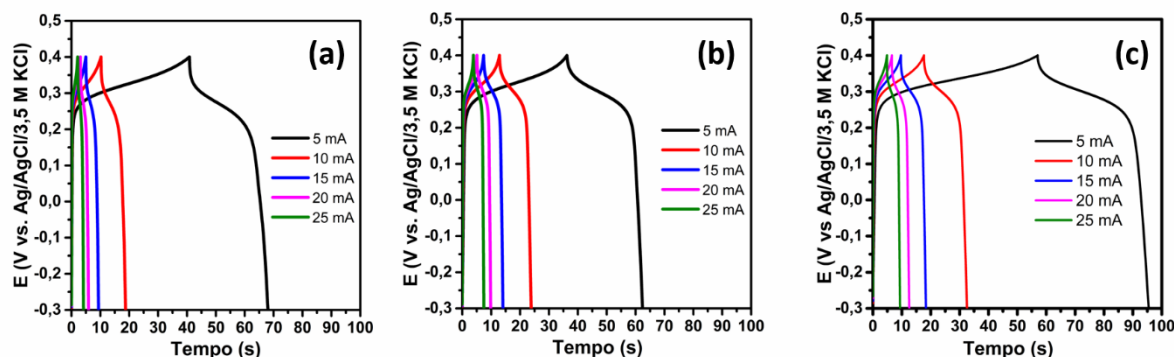
v ($mV s^{-1}$)	α -BP		β -BP		γ -BP	
	i_{pc}/i_{pa}	ΔE (mV)	i_{pc}/i_{pa}	ΔE (mV)	i_{pc}/i_{pa}	ΔE (mV)
10	0,72	61,52	0,76	11,44	0,81	54,46
20	0,74	57,91	0,82	13,35	0,86	78,20
40	0,77	55,20	0,87	19,60	0,85	88,26
60	0,79	55,46	0,89	30,05	0,88	97,60
80	0,80	65,02	0,90	37,66	0,89	114,83
100	0,81	66,05	0,90	45,83	0,89	129,89

Fonte: Próprio autor.

Nota-se que as razões i_{pc}/i_{pa} para os três sistemas desviam-se de 1 e os valores de ΔE_p crescem com o aumento de v , indicando que os processos eletródicos podem ser classificados em um regime de *quase-reversibilidade* eletroquímica. Dentre os três sistemas, o β -BP apresentou os menores valores de ΔE_p sugerindo que o processo de transferência de carga foi mais reversível nesse sistema. Essa alta reversibilidade pode ser atribuída à maior hidrofiliabilidade do β -BP, se comparado aos demais BPs (**Figura 4.9**) e, conseqüentemente, maior “molhabilidade”, o que facilita o processo difusional e, por conseqüência a troca de elétrons entre o par redox $Fe^{II}(CN)_6^{4-}/Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ e a superfície do eletrodo.

As medidas de cronopotenciometria cíclica para as células contendo o $K_4[Fe(CN)_6]$ (**Figura 5.6**) apresentaram tempos de carga e descarga maiores, se comparadas com as curvas para os testes dos BPs sem o aditivo redox (**Figura 5.2**).

Figura 5.6: Curvas galvanostáticas obtidas em diferentes valores de correntes para as células contendo os eletrodos (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 0,1 M de $K_4[Fe(CN)_6]/3,0$ M de KOH

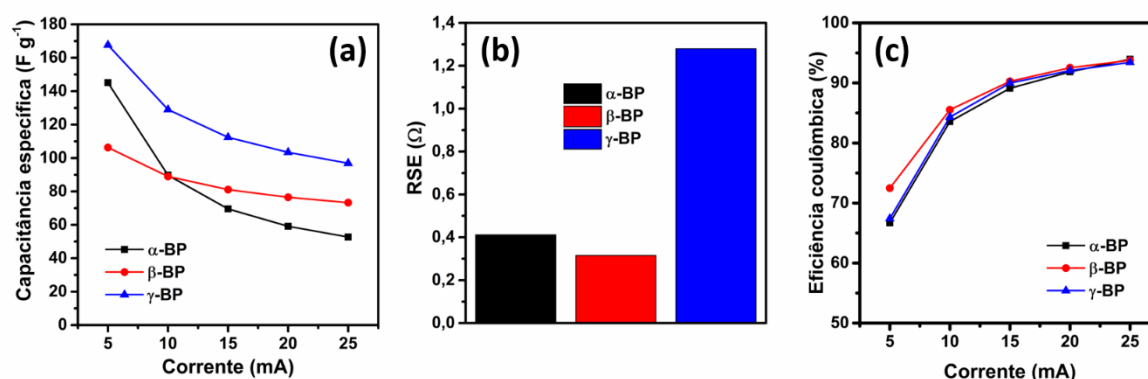


Fonte: Próprio autor.

Nota-se que essas curvas não apresentaram uma evolução linear do potencial em função do tempo, nas etapas de carga e descarga, devido à presença de um platô correspondente a transferência de elétrons do par redox $Fe^{II}(CN)_6^{4-}/Fe^{III}(CN)_6^{3-}$. Esse platô aparece em todas as curvas galvanostáticas em um ponto médio de +0,28 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl) que é um valor próximo ao potencial formal encontrados na VC (+0,31 V), corroborando com os resultados obtidos por essa técnica.

A partir das curvas galvanostáticas, foram calculados os parâmetros eletroquímicos: (a) capacitância específica, (b) resistência em série equivalente e (c) eficiência coulombica em função das correntes aplicadas (**Figura 5.7**).

Figura 5.7: Dados galvanostáticos dos eletrodos: em (a) Capacitância específica (b) RSE e (c) Eficiência coulombica em função da corrente aplicada



Fonte: Próprio autor.

Os valores de C_{esp} obtidos (a nível de eletrodo) para todos os BPs estudados encontram-se na faixa de 50 – 170 $F g^{-1}$ nas correntes avaliadas. Na mais baixa

corrente, as C_{esp} encontradas para α -BP (145,03 F g⁻¹), β -BP (106,29 F g⁻¹) e γ -BP (167,64 F g⁻¹) são maiores do que na mais alta corrente α -BP (52,68 F g⁻¹), β -BP (73,32 F g⁻¹) e γ -BP (96,88 F g⁻¹). Isso porque, em baixas correntes os processos pseudocapacitivos são favorecidos. Assim, com o aumento da corrente aplicada há uma queda na retenção da capacitância (*rate capability*). Os valores de *rate capability* encontrados para o α -BP (36,32 %), β -BP (68,98 %) e γ -BP (57,79 %), mostram que o α -BP foi o eletrodo que sofreu a maior queda da C_{esp} com o aumento da corrente.

Essas C_{esp} são 33 até 57 vezes maiores do que os valores encontrados para as células na ausência do aditivo redox. Para a célula contendo o γ -BP, por exemplo, houve um aumento de 5567% na C_{esp} desse eletrodo, após a adição do K₄[Fe(CN)₆]. Dentre os três materiais estudados, na presença do aditivo redox, nota-se que o γ -BP apresentou os maiores valores de C_{esp} para todas as correntes avaliadas (**Figura 5.7a**), o que corrobora com o maior valor de concentração de aditivo redox eletrossorvido calculado para esse eletrodo em medidas VC ($1,95 \times 10^6$ mol cm⁻²).

Em comparação com dados da literatura, mesmo com baixa área superficial específica (**Tabela 4.1**), todos os BPs sintetizados neste trabalho mediam a transferência de elétrons redox, gerando C_{esp} da mesma ordem de grandeza de materiais convencionais de elevadas áreas superficiais. Por exemplo, em uma célula contendo 1 M KI, o eletrodo de CA (2350 m² g⁻¹) alcançou um valor de C_{esp} de 200 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹ [95]. No trabalho de Tian e colaboradores, um valor de C_{esp} de 225 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ foi reportada em uma célula contendo eletrodo de CA (1729 m² g⁻¹) na presença da antraquinona-2,7-dissulfonato [96]. Em um outro trabalho, um valor de C_{esp} de 320 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹ foi obtida a nível de eletrodo (CA, 1500 m² g⁻¹) para a célula contendo a 1,10-fenantrolina [97].

As ϵ encontradas para esses BPs (**Figura 5.7c**) estão entre 65 e 75% à corrente de 5 mA. Entretanto, as células tornam-se mais eficientes atingindo cerca de 94,0% na maior corrente avaliada (25 mA). Esse resultado pode ser justificado pelo fato de que, em sistemas redox, as eficiências coulômbricas não são afetadas apenas por processos degradativos, mas também pela irreversibilidade das reações de oxirredução com maior impacto nas menores valores de corrente [98,99].

Com relação à RSE, a célula contendo β -BP é a menos resistiva (0,32 Ω), seguido pela célula com α -BP (0,41 Ω) e, por fim, com γ -BP (1,28 Ω) (**Figura 5.7b**). Esses resultados podem ser justificados pelas diferenças nas resistências de contato

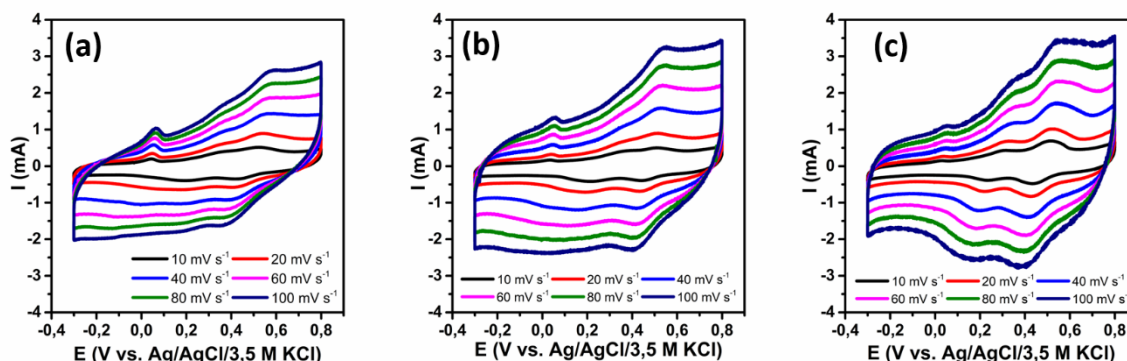
eletrodo-eletrólito. As medidas de ângulo de contato corroboram com esse resultado uma vez que a ordem decrescente no grau de hidrofiliidade dos compósitos (β -BP (45°), α -BP (50°) e γ -BP (65°)), coincide com a ordem crescente de RSE encontrada para as células contendo os respectivos BPs. Isso porque quanto menos hidrofílico for o material eletrodico, menor será sua molhabilidade no eletrólito, o que aumenta a resistência da célula.

5.2 Estudo dos eletrodos compósitos em eletrólito redox ácido

O desempenho eletroquímico de BPs em SCs redox é dependente, dentre outros fatores, do meio no qual esses eletrodos são empregados. Uma preocupação que se deve ter é quanto à estabilidade dos componentes do compósito (NTC e celulose) quando submetidos a um meio oxidante ácido, por exemplo. Assim, nesta seção será avaliado o desempenho eletroquímico dos mesmos BPs (α -BP, β -BP e γ -BP) como eletrodos de SCs, porém empregando como eletrólito redox ácido: 0,07 M de AM/1,0 M H₂SO₄. O uso do H₂SO₄ como eletrólito suporte deve-se ao fato dele ser comumente utilizado, em razão de sua elevada condutividade iônica (0,8 S cm⁻¹ para 1 M H₂SO₄ à 25 °C), [34] e por sua capacidade de mediar vários aditivos redox – que precisam de prótons durante suas reações de oxirredução [100].

Diferente do meio básico, em meio ácido os processos pseudocapacitivos associados aos grupos funcionais presentes na superfície dos BPs, tem reversibilidade eletroquímica e contribuem no processo de acúmulo de carga. Esses grupos podem sofrer reações redox catalisadas por prótons provenientes da ionização do H₂SO₄ em solução [101,102]. A **Figura 5.8** apresenta os voltamogramas cíclicos, obtidos em diferentes velocidades de varredura, para as células construídas com (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 1,0 M de H₂SO₄.

Figura 5.8: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para as células contendo como eletrodo composto: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 1,0 M de H_2SO_4



Fonte: Próprio autor.

Todos os eletrodos foram avaliados na janela de potencial entre -0,3 e +0,8 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl), apresentando picos referentes a processos pseudocapacitivos irreversíveis (0,05 V) e reversíveis centrados em 0,48 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl). Obviamente há, em maior extensão, a contribuição de acúmulo de carga capacitiva, via DCEL. As reações de oxirredução são atribuídas às reações de grupos funcionais oxigenados catalisadas por próton (associados aos grupos oriundos das NFCs e funcionalizações do NTC) presentes na superfície dos BPs (C-O, O-H e C-O-C) e identificados por FTIR (**Figura 4.3**) [101,102]. Por exemplo, hidroxilas podem ser oxidadas a carbonilas em meio ácido: $C-OH \rightleftharpoons C=O + H^+ + e^-$ [67]. Além disso, os processos pseudocapacitivos encontrados para essas células apresentam um elevado grau de reversibilidade, sendo que, a 100 mV s^{-1} , a reação redox da superfície do β -BP é ligeiramente mais reversível ($\Delta E_p = 0,14$) do que a do γ -BP ($\Delta E_p = 0,16$) que, por sua vez é mais reversível do que a do α -BP ($\Delta E_p = 0,21$). A **Tabela 5.2** apresenta esses valores de razão entre correntes de pico (i_{pc}/i_{pa}) e de ΔE_p para as três células estudadas, para diferentes velocidades de varredura.

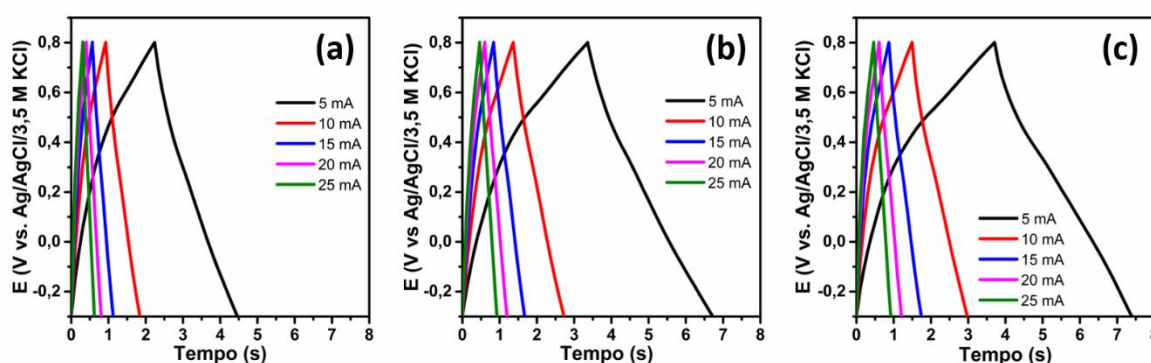
Tabela 5.2: Razões entre as correntes de pico e seus potenciais de separação extraídos dos voltamogramas cíclicos para todos os eletrodos em 1,0 M de H_2SO_4 em diferentes velocidades de varredura

v (mV s^{-1})	α -BP		β -BP		γ -BP	
	i_{pc}/i_{pa}	ΔE	i_{pc}/i_{pa}	ΔE	i_{pc}/i_{pa}	ΔE
10	0,68	0,10	0,79	0,07	0,69	0,08
20	0,64	0,12	0,77	0,07	0,82	0,09
40	0,63	0,16	0,72	0,10	0,81	0,13
60	0,63	0,18	0,73	0,11	0,82	0,14
80	0,62	0,19	0,71	0,12	0,81	0,16
100	0,61	0,21	0,70	0,14	0,80	0,16

Fonte: Próprio autor.

O mecanismo pseudocapacitivo nas células contendo os BPs imersos em 1,0 M H_2SO_4 também é manifestada nas medidas de cronopotenciometria cíclica. As curvas apresentadas na **Figura 5.9** foram obtidas para todos os BPs e mostram a evolução temporal dos potenciais com distorções de linearidade nas etapas de carga e descarga galvanostáticas, que são mais evidentes no meio ácido do que no meio alcalino.

Figura 5.9: Curvas galvanostáticas obtidas em diferentes valores de corrente para as células contendo (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 1,0 M de H_2SO_4



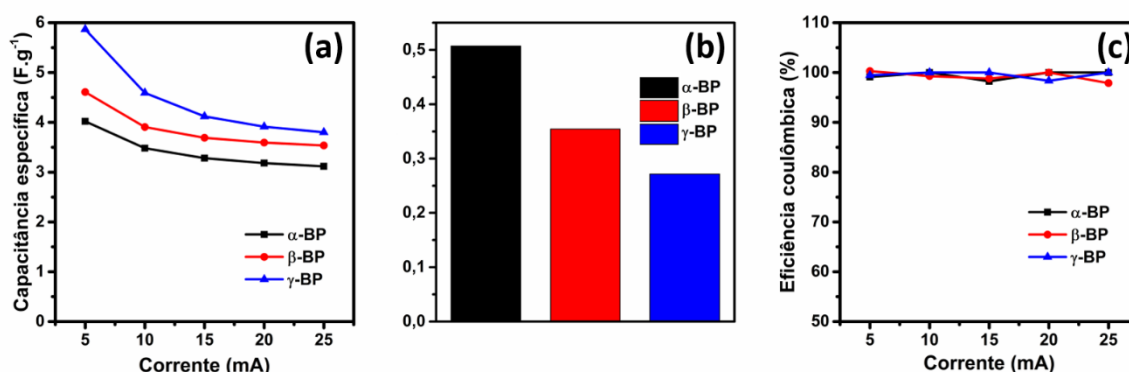
Fonte: Próprio autor

Ressalta-se que, nos processos pseudocapacitivos, devido a um ambiente químico diverso no qual estão inseridos os grupos funcionais presentes na superfície dos BPs, os processos de oxirredução acontecem em valores variados de potencial, sendo mais difícil identificar nas curvas galvanostáticas os valores exatos de potencial no qual esses eventos ocorrem. Além disso, é conveniente pontuar novamente que

os processos pseudocapacitivos são superficiais e as técnicas voltamétricas são mais sensíveis a esses eventos [103].

A partir das curvas galvanostáticas, foram calculados os parâmetros eletroquímicos: (a) capacitância específica, (b) RSE e (c) eficiência coulômbica em função das correntes aplicadas (**Figura 5.10**).

Figura 5.10: Dados galvanostáticos dos eletrodos: em (a) Capacitância específica (b) RSE e (c) Eficiência coulombica em função da corrente aplicada



Fonte: Próprio autor.

Os valores de C_{esp} obtidos (a nível de eletrodo) para todos os BPs estudados encontram-se na faixa de 3,0 – 6,0 F g⁻¹ em todas as correntes avaliadas. Se comparados ao meio básico, esses valores são maiores para o meio ácido. O que pode ser justificado devido a uma maior contribuição pseudocapacitiva neste meio. Outro fator que contribui para esse aumento na C_{esp} é o fato de que, em meio ácido, a presença de íons menores e de maior mobilidade (especificamente para o íon H₃O⁺), promove um maior acúmulo de carga via DCEL. A **Tabela 5.3** apresenta os tamanhos dos íons solvatados e sua mobilidade no meio aquoso. Nota-se que os íons H₃O⁺, mesmo que solvatados, são menos volumosos e têm maior mobilidade que os demais.

Tabela 5.3: Tamanho dos íons solvatados e suas mobilidades iônicas

íon	Tamanho do íon hidratado (Å)	Mobilidade iônica (10 ⁻⁸ m ² s ⁻¹ V ⁻¹ em H ₂ O a 298 K)
H ₃ O ⁺	2,80	36,23
HSO ₄ ⁻	3,70	5,18
K ⁺	3,31	7,62
OH ⁻	3,00	20,64

Fonte: dados extraídos de [34,104]

Ao se comparar os valores de C_{esp} encontrados para os BPs nesse meio, nota-se que, para os três eletrodos, as C_{esp} são maiores em baixas correntes, isso se deve a dois fatores: **(1)** em baixas correntes os íons adjacentes à superfície do eletrodo tem maior tempo para se difundir para a estrutura porosa dos BPs, aumentando a capacitância de DCEL [63]; **(2)** os processos pseudocapacitivos são favorecidos em baixas correntes, pois tem menor cinética em relação aos eventos eletrostáticos. Cabe destacar que a célula construída com γ -BP apresenta as maiores C_{esp} em toda faixa de corrente aplicada, que pode ser justificado pela maior condutividade observada para esse BP ($0,47 \text{ S cm}^{-1}$) (**Tabela 4.2**).

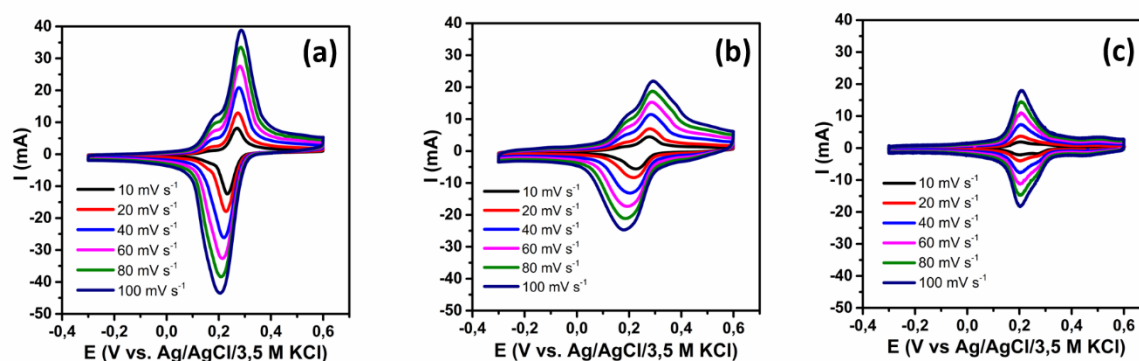
Analisando a *rate capability*, destaca-se que, diferentemente do meio básico, no meio ácido o γ -BP, mesmo tendo a menor resistência ($0,27 \Omega$) (**Figura 5.10b**), apresenta a menor retenção de capacitância (64,79%), se comparado aos eletrodos α -BP (77,52%) e β -BP (76,70%). Uma vez que o γ -BP é o material com maior contribuição pseudocapacitiva – estimada em 48%, contrapondo as estimativas feitas para o α -BP (45%) e β -BP (40%) a partir do cálculo das áreas dos voltamogramas – a queda na *rate capability* desse eletrodo é mais pronunciada se comparada aos demais eletrodos. Isso porque com o aumento da corrente aplicada, perde-se parte da capacidade de extrair elétrons dos processos faradaicos (cinética lenta) [63].

Apesar dos valores de C_{esp} desses eletrodos em meio ácido serem maiores do que no meio básico, esses valores ainda são baixos em relação aos eletrodos convencionais utilizados em SCs de primeira geração [89]. As ϵ , próximas a 100%, encontradas em todas as células (**Figura 5.10c**) mostram que a faixa de potencial, no meio ácido, na qual os BPs foram estudados é estável ($-0,3 - +0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl}$), estando dentro da janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito e não causando a degradação do eletrodo. Isso também atesta que os BPs apresentam uma estabilidade química no meio ácido e oxidante ao qual eles foram submetidos ($1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$).

Após a avaliação da janela de estabilidade eletroquímica e dos mecanismos de acúmulo de carga capacitiva e pseudocapacitiva para as células no meio ácido, o AM foi adicionado ao eletrólito suporte a fim de maximizar a capacidade de acúmulo de carga dessas células. Como já mencionado neste trabalho, a associação do AM como aditivo redox em células contendo eletrodos à base de NTCs têm se mostrado um sistema promissor, em termos de aumento dos valores de C_{esp} e ciclabilidade [49]. Por isso, foi feito o estudo de desempenho eletroquímico dos BPs no eletrólito contendo o

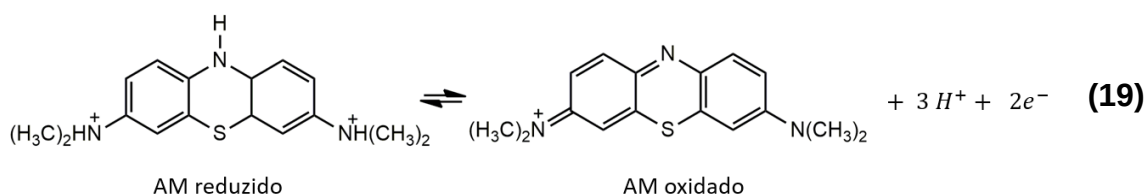
AM e do mecanismo de acúmulo de carga para as células contendo esse aditivo. Assim, a **Figura 5.11** apresenta os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para as células construídas com (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP imersos em 0,07 M de AM/1,0 M H_2SO_4 .

Figura 5.11: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para as células contendo como eletrodo compósito: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP imersos em 0,07 M de AM/1,0 M de H_2SO_4



Fonte: Próprio autor.

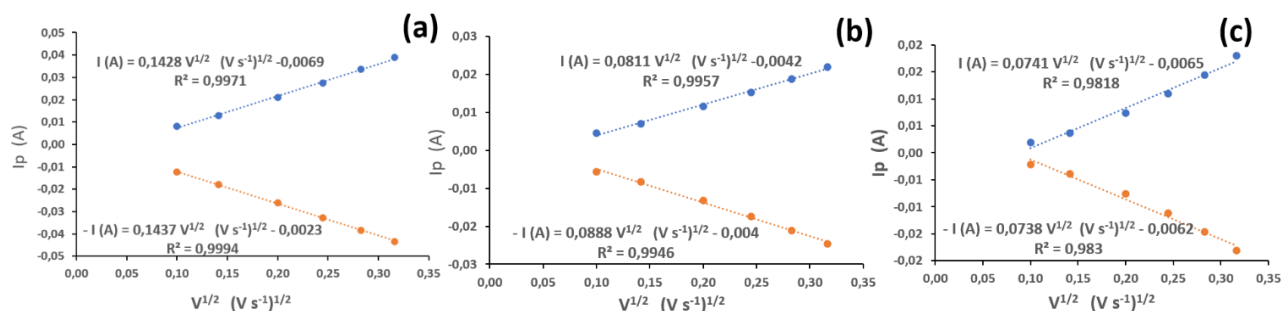
Com a adição do AM no eletrólito suporte, o sinal redox principal oriundo do par $\text{AM}_{\text{red}}/\text{AM}_{\text{oxid}}$ aparece centrado em +0,23 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl) em todas as células. Isso indica que os BPs estudados têm a capacidade de eletrossorver e electrocatalisar a reação do AM em sua interface, em um processo redox de transferência de dois elétrons, conforme mostra a equação (19).



Quanto à quantidade de carga acumulada, os valores calculados a partir da equação (17), realizados nas curvas medidas à 10 mV s^{-1} , indicam que o eletrodo que mais acumulou carga foi o α -BP ($3,54 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$), seguido do β -BP ($2,46 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) e do γ -BP ($1,15 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$), provavelmente devido a uma melhor interação entre a superfície eletroativa do α -BP com o par redox $\text{AM}_{\text{red}}/\text{AM}_{\text{oxid}}$. Com relação ao mecanismo de acúmulo de carga, a partir da alta correlação ($R^2 \rightarrow 1$) encontrada ao linearizar os valores de i_p em função da raiz quadrada de v (**Figura**

5.12), pode-se atestar a predominância do mecanismo eletroquímico controlado por difusão.

Figura 5.12: Linearização das correntes de pico anódico e catódico a partir dos dados VC dos eletrodos compósitos: (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 0,07 M de AM/1,0 M de H_2SO_4



Fonte: Próprio autor.

Avaliando a reversibilidade do processo, nota-se que as razões i_{pc}/i_{pa} para os três sistemas são, majoritariamente, próximas a 1 e os valores de ΔE_p crescem com o aumento de v , indicando que os processos eletródicos podem ser classificados em um regime de *quase-reversibilidade* eletroquímica (**Tabela 5.4**).

Tabela 5.4: Parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos para os três eletrodos em 0,07 M de AM/1,0 M de H_2SO_4 em diferentes velocidades de varredura

v (mV s^{-1})	α -BP		β -BP		γ -BP	
	i_{pc}/i_{pa}	ΔE (mV)	i_{pc}/i_{pa}	ΔE (mV)	i_{pc}/i_{pa}	ΔE (mV)
10	0,66	37,86	0,80	48,51	0,89	4,48
20	0,72	45,61	0,84	63,16	0,93	2,12
40	0,80	57,03	0,87	80,93	0,97	2,41
60	0,84	65,83	0,88	94,41	0,98	5,86
80	0,87	74,26	0,89	106,04	0,99	4,49
100	0,89	81,08	0,89	114,20	0,99	5,55

Fonte: Próprio autor

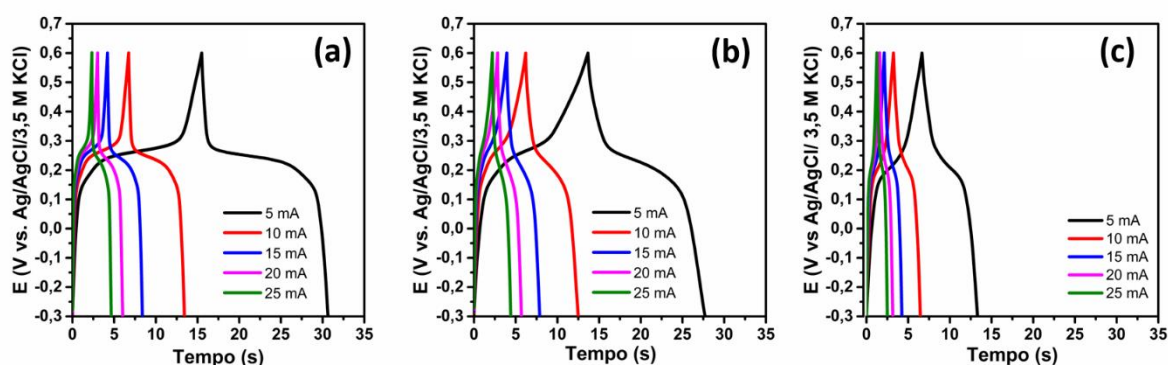
Tal como o $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, o AM também pode ser adsorvido na superfície do eletrodo e uma quantidade dessa molécula pode, por exemplo, não ser desorvida da superfície dos BPs, reduzindo a reversibilidade do processo redox.

Dentre os três sistemas, o γ -BP apresentou os menores valores de ΔE_p e a razão i_{pc}/i_{pa} mais próxima a 1, sugerindo que o processo de transferência de carga foi

mais reversível nesse sistema. Uma justificativa para esse resultado, pode ser a maior condutividade do γ -BP, se comparada aos outros dois materiais (**Tabela 4.2**).

As medidas de cronopotenciometria cíclica para as células contendo o AM (**Figura 5.13**) apresentaram tempos de carga e descarga maiores, se comparadas com as curvas sem o aditivo redox (**Figura 5.9**). É notável a presença do evento faradaico, já elucidado na VC, com um platô principal com um valor médio de +0,23 V.

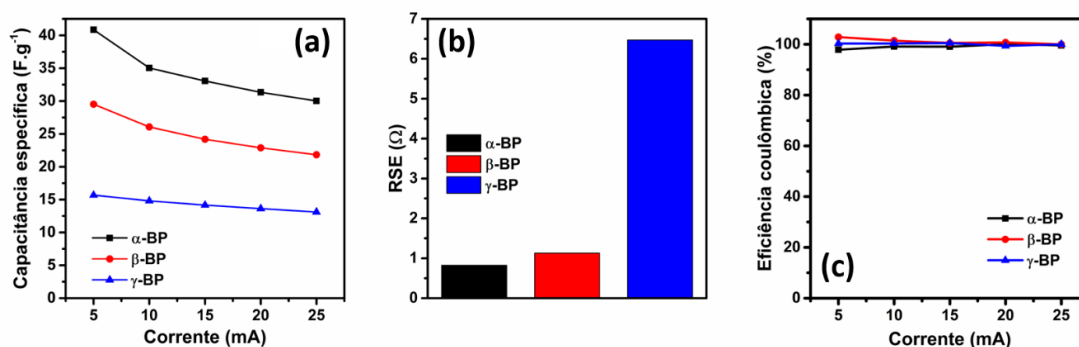
Figura 5.13: Curvas galvanostáticas obtidas em diferentes valores de corrente para as células contendo (a) α -BP, (b) β -BP e (c) γ -BP em 0,07 M de AM/1,0 M de H_2SO_4



Fonte: Próprio autor.

A partir das curvas galvanostáticas, foram calculados os parâmetros eletroquímicos: (a) capacitância específica, (b) RSE e (c) eficiência coulombica em função das correntes aplicadas (**Figura 5.14**).

Figura 5.14: Dados galvanostáticos dos eletrodos: em (a) Capacitância específica (b) Resistencia e (c) Eficiência coulombica em função da corrente aplicada



Fonte: Próprio autor.

Com a adição do AM, os valores obtidos de C_{esp} situaram-se na faixa de 13 a 45 F g^{-1} sendo que, tanto na mais baixa corrente - α -BP (40,85 F g^{-1}), β -BP (29,51

F g^{-1}) e γ -BP ($15,68 \text{ F g}^{-1}$) - quanto à 25 mA - α -BP ($30,02 \text{ F g}^{-1}$), β -BP ($21,83 \text{ F g}^{-1}$) e γ -BP ($13,11 \text{ F g}^{-1}$) – o eletrodo α -BP apresentou os maiores valores de C_{esp} e também está inserido na célula que apresentou o menor valor de RSE (**Figura 5.14b**). Essas C_{esp} são compatíveis com as de materiais convencionais de elevada área superficial reportados na literatura [95–97].

Mesmo com uma contribuição pseudocapacitiva oriunda dos grupos redox presentes no BP somado com a contribuição faradaica da reação do AM, os valores de C_{esp} não superaram aqueles encontrados no meio alcalino na presença do $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (**Figura 5.7a**). Uma justificativa desse melhor desempenho do $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em quantidade de acúmulo de carga e C_{esp} está associada ao fato de que, com a superfície do eletrodo de trabalho polarizada positivamente, o par aniônico $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ tem sua difusão para a interface do eletrodo favorecida pelo campo elétrico. Já para o AM, uma molécula catiônica (**equação 19**), sua difusão ocorre em sentido contrário ao do campo elétrico. Portanto, é a eletrossorção do $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a responsável pelo maior acúmulo de carga dessa espécie na interface do eletrodo e dos maiores valores de C_{esp} encontrados para os eletrodos em contato com esse mediador redox.

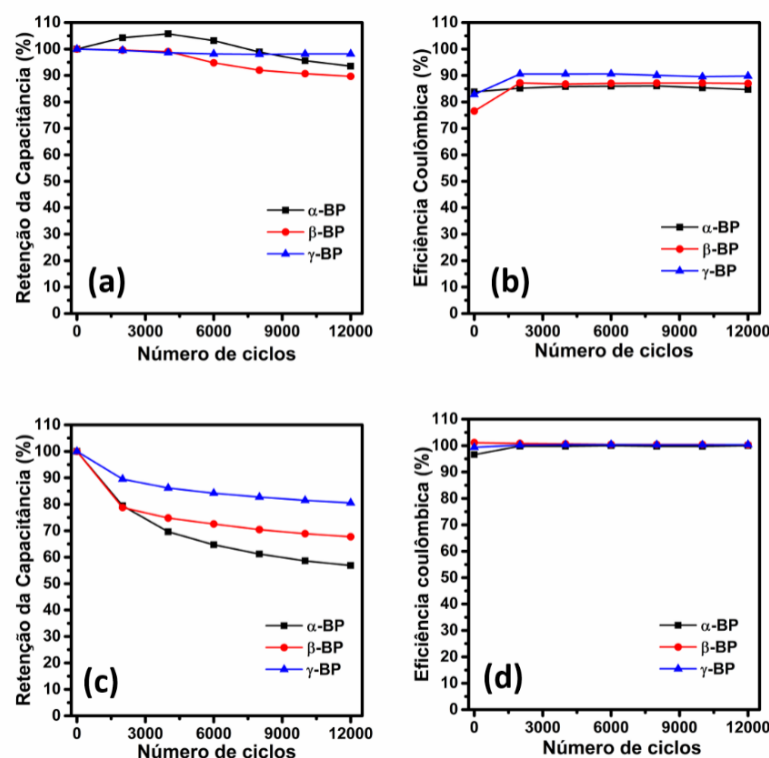
Embora tenham menor capacidade de acúmulo de carga em relação aos sistemas contendo $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, os BPs operando com eletrólito redox baseado em AM apresentam os maiores valores de eficiência coulômbica (todos próximos a 100%) e maiores retenções de capacitância em alta taxa (α -BP (73,47 %), β -BP (73,97 %) e γ -BP (83,61 %)). O menor valor de *rate capability* atribuído ao α -BP pode ser justificado pelo fato desse eletrodo ser o que mais acumula carga faradaica, uma vez que em elevadas correntes esses eventos são desfavorecidos [98,99].

5.3 Ciclabilidade dos SCs redox

A ciclagem galvanostática de carga/descarga profundas é um ensaio eletroquímico comumente empregado para avaliar a vida útil dos dispositivos de armazenamento de energia. Sobretudo para SCs redox, a ciclagem deve ser feita a fim de atestar a estabilidade dos compostos redox ao longo dos ciclos. Os SCs devem suportar um número elevado de ciclos retendo grande parte da C_{esp} e com elevadas ϵ . Nesse sentido, as células contendo os eletrólitos redox foram submetidas à ciclagem galvanostática até atingirem 12000 ciclos de carga/descarga profundas

(variação integral de tensão), à corrente de 10 mA. A **Figura 5.15** mostra a evolução da C_{esp} e da eficiência coulômbica dessas células para todos os BPs, tanto no eletrólito redox básico quanto no ácido.

Figura 5.15: Retenção da capacitância e eficiência coulômbica das células ao longo da ciclagem à 10 mA: em (a) e (b) os resultados para as células contendo 0,1 M de $K_4[Fe(CN)_6]$ /3,0 M de KOH e (c) e (d) as células contendo 0,07 M AM/ 1,0 M H_2SO_4



Fonte: Próprio autor.

Para as células contendo o $K_4[Fe(CN)_6]$ (**Figura 5.15a**), a retenção da capacitância no eletrodo α -BP ultrapassa os 100% nos primeiros 4000 ciclos. Isso porque há um aumento do valor de C_{esp} nesse material até esse ponto da ciclagem. Essa melhora pode ser atribuída às possíveis modificações morfológicas ou superficiais na estrutura do α -BP ao interagir com o par redox ou a um aumento de reversibilidade do processo eletroquímico na interface eletrodo/eletrólito [70]. Após os 12000 ciclos, esse eletrodo reteve 93,52% da capacitância inicial. Para o β -BP até 4000 ciclos, praticamente, não houve perda de capacitância, entretanto, a partir desse ponto, nota-se uma queda na manutenção desse parâmetro, obtendo ao final da ciclagem uma retenção de 89,67% da capacitância inicial. E, por fim, o γ -BP que, ao longo de toda ciclagem, manteve quase que o mesmo percentual de retenção

(98,15%), atestando que esse BP promove melhor desempenho nesse meio. Os valores de ϵ para as células contendo o α -BP (84,67%), β -BP (86,99%) e γ -BP (89,77%) ao final da ciclagem (**Figura 5.15b**) também corroboram com o resultado encontrado na retenção de capacitância. Isso porque a célula contendo γ -BP apresenta os maiores valores de ϵ ao longo de todo o experimento. O aumento de ϵ para as células contendo os eletrodos α -BP e β -BP nos primeiros 2000 ciclos pode ser justificado, também, devido a alterações na superfície desses BPs ao serem submetidos a vários ciclos de carga e descarga.

Para as células contendo o AM (**Figura 5.15c**), a retenção da capacitância, após 2000 ciclos caíram 21% nos eletrodos α -BP e β -BP e 10,5 % no eletrodo γ -BP. Essa queda expressiva de C_{esp} nos primeiros 2000 ciclos pode estar relacionada a processos sucessivos de desmetilação e de degradação da molécula de AM, levando à redução de sua concentração na interface do material de carbono [48]. Ao final de 12000 ciclos, os percentuais de retenção da capacitância para os eletrodos α -BP, β -BP e γ -BP são de 56,89%, 67,72% e 80,53%, respectivamente. Por outro lado, as ϵ (**Figura 5.15d**) mantiveram-se próximas a 100% durante toda a ciclagem, devido à ausência de processos de degradação da célula e pela alta reversibilidade da reação redox atribuída a esse aditivo.

Os valores de retenção de capacitância após 12000 ciclos de carga/descarga galvanostática atestam a estabilidade dos aditivos redox empregados, com destaque para o γ -BP (98,15%) na presença do $K_4[Fe(CN)_6]$. A ciclabilidade das células confeccionadas neste trabalho se destaca quando comparada à ciclagem de outros SCs redox descritos na literatura. Por exemplo, Ortega e colaboradores (2018) confeccionaram um SC redox utilizando o AM (1 M H_2SO_4) na interface de CA. A célula teve uma ciclabilidade inferior a 1500 ciclos [48]. No trabalho de Su *et al.* (2009) destaca-se o SCs redox contendo um eletrodo à base de Co-Al-HDL imerso em eletrólito redox $K_3Fe(CN)_6/1$ M KOH. O eletrodo apresentou um elevado valor de C_{esp} (712 F g^{-1} a 2 A g^{-1}), porém, durante a ciclagem, a retenção de capacitância foi de 67% após 200 ciclos [42]. Em outros trabalhos, os valores de retenções de capacitância ao final da ciclagem para células contendo diferentes eletrólitos redox foram de 70% (índigo carmim/ H_2SO_4 , 10000 ciclos) [105], 100% (KI/ H_2SO_4 , 4000 ciclos) [106], 70% (HQ/ H_2SO_4 , 350 ciclos) [101], 35% (HQ/KOH, 4000 ciclos) [43].

CAPÍTULO 6

Conclusões

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos eletrodos moldáveis e flexíveis baseados em BPs de NTC/NFC (α -BP, β -BP e γ -BP) empregados em SCs redox. Diferentes células foram confeccionadas e o desempenho de todos os BPs tanto no eletrólito básico ($K_4[Fe(CN)_6]/KOH$) quanto no eletrólito ácido (AM/H_2SO_4) foi avaliado. Em relação à caracterização desses BPs, todos apresentam elevadas condutividades (mantida em até $0,47 \text{ S cm}^{-1}$), sendo de ordem superior a de muitos materiais de carbono descritos na literatura de SCs. A combinação entre os NTCs e as NFCs permitiu um ganho de 125% na resistência à tração e 67% na tensão máxima de ruptura desses BPs, além de uma melhora de hidrofiliicidade, se comparada ao BP/sem celulose.

Os resultados eletroquímicos apresentados também são promissores. Todos os BPs se mostraram capazes de eletrossorver tanto o par redox $Fe^{II}(CN)_6^{4-}/Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ quanto o par AM_{red}/AM_{oxid} em são estáveis em uma janela de estabilidade eletroquímica de 0,9 V. Mesmo com baixa área superficial específica, todos os BPs sintetizados mediam a transferência de elétrons redox, gerando C_{esp} comparáveis ou até superiores a materiais convencionais de elevadas áreas superficiais. Com destaque para a célula constituída pelo eletrodo γ -BP na presença do $K_4[Fe(CN)_6]$, cujo valor de C_{esp} foi de $167,64 \text{ F g}^{-1}$ à 5 mA e a uma manutenção da capacitância de 98,15% após 12000 ciclos de carga/descarga galvanostática. Os resultados de C_{esp} , a ciclabilidade dessas células e a condutividade desses eletrodos figuram entre os melhores resultados da literatura. Assim, com este trabalho, foi possível obter eletrodos finos e flexíveis, que podem ser empregados na confecção de células miniaturizáveis e com excelente desempenho.

CAPÍTULO 7

Referências

7. REFERÊNCIAS

- [1] World Meteorological Organization, UN Environment, Global Carbon Project, IPCC, Futureearth, The Earth League, GFCS, United In Science - synthesis report of latest climate science information, (2019).
- [2] International Energy Agency, Data & Statistics - IEA, Electr. Inf. (2019). Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy supply&indicator=Coal production by type>. Acesso em: 12 abr. 2020.
- [3] Renewables – Global Energy & CO2 Status Report 2019 – Analysis - IEA, (n.d.). Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019/renewables#abstract>. Acesso em: 12 abr. 2020.
- [4] ANEEL, Capa Índice, Assoc. Bras. Energ. Elétrica. (2019) 1131–1141. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [5] Energy Storage Association Homepage | ESA, (n.d.). Disponível em: <https://energystorage.org/>. Acesso em: 25 maio. 2020.
- [6] X. Wang, T. Song, Buckypaper templating Ni-Co hydroxide nanosheets as free-standing electrodes for ultrathin and flexible supercapacitors, New J. Chem. 40 (2016) 8006–8011. <https://doi.org/10.1039/c6nj01470d>.
- [7] IEA, Global EV Outlook 2021 – Analysis, Int. Energy Agency. (2021). Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2021>. Acesso em: 14 ago. 2021.
- [8] ANEEL discute resultados de Chamada de P&D sobre armazenamento de energia - Sala de Imprensa - ANEEL, (n.d.). Disponível em: https://www.aneel.gov.br/sala-de-imprensa-exibicao-2/asset_publisher/zXQREz8EVIZ6/content/aneel-promove-workshop-para-apreciar-resultados-de-chamada-de-p-d/656877?inheritRedirect=fals. Acesso em: 12 abr. 2020.
- [9] Para especialistas, Brasil precisa armazenar mais energia - Assembleia de Minas, (n.d.). Disponível em: https://www.almg.gov.br/acompanhe/noticias/arquivos/2019/08/21_audiencia_armazenamento_energia.html. Acesso em: 21 maio 2020.
- [10] F. Díaz-González, A. Sumper, O. Gomis-Bellmunt, R. Villafáfila-Robles, A review of energy storage technologies for wind power applications, Renew. Sustain. Energy Rev. 16 (2012) 2154–2171. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.029>.
- [11] Z. Zhou, M. Benbouzid, J. Frédéric Charpentier, F. Scuiller, T. Tang, A review of energy storage technologies for marine current energy systems, Renew. Sustain. Energy Rev. 18 (2013) 390–400. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.006>.

- [12] M. Beaudin, H. Zareipour, A. Schellenbergglabe, W. Rosehart, Energy storage for mitigating the variability of renewable electricity sources: An updated review, *Energy Sustain. Dev.* 14 (2010) 302–314. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2010.09.007>.
- [13] CSEM Brasil - O melhor centro de desenvolvimento e pesquisa do Brasil, (n.d.). Disponível em: <https://csembrasil.com.br/o-futuro-da-energia-esta-nas-baterias/>. Acesso em: 27 maio 2020.
- [14] M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4269. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>.
- [15] Y. Wu, *Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications*, CRC Press, New York, 2015.
- [16] C.A. Vicent, B. Scrosati, *Modern batteries :An Introduction to Electrochemical Power Sources*, 2ª Edição, Oxford, UK, 1997. <https://doi.org/10.1016/b978-0-340-66278-6.x5000-1>.
- [17] M.A. Hannan, M.M. Hoque, A. Mohamed, A. Ayob, Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 69 (2017) 771–789. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.171>.
- [18] H. Wendt, M. Götz, M. Linardi, Tecnologia de células a combustível, *Quim. Nova.* 23 (2000) 538–546. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422000000400018>.
- [19] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 937–950. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4).
- [20] P.F.R. Ortega, Desenvolvimento e estudo fundamental de novos supercapacitores e dispositivos híbridos para armazenamento de energia empregando líquidos iônicos como eletrólitos, (2017) 164.
- [21] F. Ali, X. Liu, D. Zhou, X. Yang, J. Xu, T. Schenk, J. Müller, U. Schroeder, F. Cao, X. Dong, Silicon-doped hafnium oxide anti-ferroelectric thin films for energy storage, *J. Appl. Phys.* 122 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4989908>.
- [22] P. Simon, T. Brousse, F. Favier, *Supercapacitors Based on Carbon or Pseudocapacitive Materials*, ISTE LTd, London, 2017.
- [23] F. Béguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013.
- [24] M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, Springer, New York, 2009. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [25] P.J. Grbovic, *Ultra-Capacitors in Power Conversion Systems: Applications, Analysis and Design from Theory to Practice*, wiley, United Kingdom, 2014.
- [26] A.K. Shukla, A. Banerjee, M.K. Ravikumar, A. Jalajakshi, Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets, *Electrochim. Acta.* 84 (2012) 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.059>.

- [27] J.W.F. To, Z. Chen, H. Yao, J. He, K. Kim, H.H. Chou, L. Pan, J. Wilcox, Y. Cui, Z. Bao, Ultrahigh surface area three-dimensional porous graphitic carbon from conjugated polymeric molecular framework, *ACS Cent. Sci.* 1 (2015) 68–76. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00149>.
- [28] Q. Wang, J. Yan, Z. Fan, Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: Design, progress, challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 729–762. <https://doi.org/10.1039/c5ee03109e>.
- [29] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1084–1092. <https://doi.org/10.1039/c4cp05124f>.
- [30] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1189–1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>.
- [31] A. Muzaffar, M.B. Ahamed, K. Deshmukh, J. Thirumalai, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 101 (2019) 123–145. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>.
- [32] S.T. Senthilkumar, R.K. Selvan, J.S. Melo, Redox additive/active electrolytes: A novel approach to enhance the performance of supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 12386–12394. <https://doi.org/10.1039/c3ta11959a>.
- [33] P.F.R. Ortega, G.A.D. Santos, J.P.C. Trigueiro, G.G. Silva, N. Quintanal, C. Blanco, R.L. Lavall, R. Santamaría, Insights on the Behavior of Imidazolium Ionic Liquids as Electrolytes in Carbon-Based Supercapacitors: An Applied Electrochemical Approach, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 15818–15830. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04217>.
- [34] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>.
- [35] M. Mirzaeian, Q. Abbas, A. Ogwu, P. Hall, M. Goldin, M. Mirzaeian, H.F. Jirandehi, Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 25565–25587. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.241>.
- [36] G.A. Tiruye, D. Muñoz-Torrero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, Performance of solid state supercapacitors based on polymer electrolytes containing different ionic liquids, *J. Power Sources* 326 (2016) 560–568. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.044>.
- [37] I. Tanahashi, Capacitance enhancement of activated carbon fiber cloth electrodes in electrochemical capacitors with a mixed aqueous solution of H₂SO₄ and AgNO₃, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) 627–629. <https://doi.org/10.1149/1.2087187>.
- [38] W. Qin, N. Zhou, C. Wu, M. Xie, H. Sun, Y. Guo, L. Pan, Mini-Review on the Redox Additives in Aqueous Electrolyte for High Performance Supercapacitors, *ACS Omega* 5 (2020) 3801–3808. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04063>.

- [39] S.E. Chun, B. Evanko, X. Wang, D. Vonlanthen, X. Ji, G.D. Stucky, S.W. Boettcher, Design of aqueous redox-enhanced electrochemical capacitors with high specific energies and slow self-discharge, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms8818>.
- [40] Q. Gou, S. Zhao, J. Wang, M. Li, J. Xue, Recent Advances on Boosting the Cell Voltage of Aqueous Supercapacitors, *Nano-Micro Lett.* 12 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00430-4>.
- [41] Q. Li, K. Li, C. Sun, Y. Li, An investigation of Cu²⁺ and Fe²⁺ ions as active materials for electrochemical redox supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* 611 (2007) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.07.022>.
- [42] L.H. Su, X.G. Zhang, C.H. Mi, B. Gao, Y. Liu, Improvement of the capacitive performances for Co-Al layered double hydroxide by adding hexacyanoferrate into the electrolyte, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 2195–2202. <https://doi.org/10.1039/b814844a>.
- [43] S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 1699–1701. <https://doi.org/10.1002/anie.201006811>.
- [44] S.M.L. Agostinho, R.F. V. Villamil, A. Agostinho Neto, H. Aranha, O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo, *Quim. Nova.* 27 (2004) 813–817. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422004000500022>.
- [45] L. Zhang, S. Yang, J. Chang, D. Zhao, J. Wang, C. Yang, B. Cao, A Review of Redox Electrolytes for Supercapacitors, *Front. Chem.* 8 (2020) 1–7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00413>.
- [46] L. Hu, T. Zhai, H. Li, Y. Wang, Redox-Mediator-Enhanced Electrochemical Capacitors: Recent Advances and Future Perspectives, *ChemSusChem.* 12 (2019) 1118–1132. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802450>.
- [47] S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 3401–3405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.017>.
- [48] P.F.R. Ortega, F.G.F. De Paula, M.C.M. De Castro, I. Binatti, Z. González, C. Blanco, R. Santamaría, R.L. Lavall, Mechanism and Stability of a Redox Supercapacitor Based on Methylene Blue: Effects of Degradation of the Redox Shuttle, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 2306–2316. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00384>.
- [49] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte, *Electrochim. Acta.* 83 (2012) 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.026>.
- [50] A.J.G. Zarbin, M.M. Oliveira, Nanoestruturas de Carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?, *Quim. Nova.* 36 (2013) 1533–1539. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170045>.

- [51] T.H.R. da Cunha, S. de Oliveira, I.L. Martins, V. Geraldo, D. Miquita, S.L.M. Ramos, R.G. Lacerda, L.O. Ladeira, A.S. Ferlauto, High-yield synthesis of bundles of double- and triple-walled carbon nanotubes on aluminum flakes, *Carbon N. Y.* 133 (2018) 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.014>.
- [52] C. Emmenegger, P. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Züttel, Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials, *J. Power Sources.* 124 (2003) 321–329. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00590-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00590-1).
- [53] K. Sugano, M. Kurata, H. Kawada, Evaluation of mechanical properties of untwisted carbon nanotube yarn for application to composite materials, *Carbon N. Y.* 78 (2014) 356–365. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.012>.
- [54] S.W. Kim, T. Kim, Y.S. Kim, H.S. Choi, H.J. Lim, S.J. Yang, C.R. Park, Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3–33. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.011>.
- [55] D. Wang, P. Song, C. Liu, W. Wu, S. Fan, Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes, *Nanotechnology.* 19 (2008). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/7/075609>.
- [56] X. Xiao, T. Li, Z. Peng, H. Jin, Q. Zhong, Q. Hu, B. Yao, Q. Luo, C. Zhang, L. Gong, J. Chen, Y. Gogotsi, J. Zhou, Freestanding functionalized carbon nanotube-based electrode for solid-state asymmetric supercapacitors, *Nano Energy.* 6 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.02.014>.
- [57] J.H. Chen, W.Z. Li, D.Z. Wang, S.X. Yang, J.G. Wen, Z.F. Ren, Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 1193–1197. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00266-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00266-4).
- [58] Y. Hu, D. Li, P. Tang, Y. Bin, H. Wang, Comparative study of structure, mechanical and electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotube buckypapers prepared by different dispersion media, *Mater. Des.* 184 (2019) 108175. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108175>.
- [59] B. Ribeiro, E.C. Botelho, M.L. Costa, C.F. Bandeira, Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review, *Polimeros.* 27 (2017) 247–255. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.03916>.
- [60] R.L.D. Whitby, T. Fukuda, T. Maekawa, S.L. James, S. V. Mikhlovsky, Geometric control and tuneable pore size distribution of buckypaper and buckydiscs, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 949–956. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.028>.
- [61] J. Zhang, D. Jiang, Influence of geometries of multi-walled carbon nanotubes on the pore structures of Buckypaper, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 43 (2012) 469–474. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.016>.
- [62] S.B. Kondawar, Conducting polymer composites for supercapacitors, 2015. <https://doi.org/10.21741/9781945291531-8>.

- [63] K.M. Popov, V.E. Arkhipov, A.G. Kurennya, E.O. Fedorovskaya, K.A. Kovalenko, A. V. Okotrub, L.G. Bulusheva, Supercapacitor performance of binder-free buckypapers from multiwall carbon nanotubes synthesized at different temperatures, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 253 (2016) 2406–2412. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600240>.
- [64] R.A. Susantyoko, F. Parveen, I. Mustafa, S. Almheiri, MWCNT/activated-carbon freestanding sheets: a different approach to fabricate flexible electrodes for supercapacitors, *Ionics (Kiel)*. 25 (2019) 265–273.
- [65] X. Wang, H. Wei, X. Liu, W. Du, X. Zhao, X. Wang, Novel three-dimensional polyaniline nanothorns vertically grown on buckypaper as high-performance supercapacitor electrode, *Nanotechnology*. 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab156d>.
- [66] Y.J. Kang, H. Chung, C.H. Han, W. Kim, All-solid-state flexible supercapacitors based on papers coated with carbon nanotubes and ionic-liquid-based gel electrolytes, *Nanotechnology*. 23 (2012). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/28/289501>.
- [67] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, New York, 1999.
- [68] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, *Solid State Ionics*. 148 (2002) 493–498. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52359-6_13.
- [69] T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, D. Bélanger, Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 82 (2006) 599–606. <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3401-3>.
- [70] M.C.G. Santos, D.R. da Silva, P.S. Pinto, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, W.P. Jesus, T.H.R. da Cunha, P.F.R. Ortega, R.L. Lavall, Buckypapers of carbon nanotubes and cellulose nanofibrils: Foldable and flexible electrodes for redox supercapacitors, *Electrochim. Acta*. 349 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136241>.
- [71] J.M. Sieben, A. Ansón-Casaos, F. Montilla, M.T. Martínez, E. Morallón, Electrochemical behaviour of different redox probes on single wall carbon nanotube buckypaper-modified electrodes, *Electrochim. Acta*. 135 (2014) 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.016>.
- [72] S.J. Owonubi, S.C. Agwuncha, N.M. Malima, G.B. Shombe, E.M. Makhatha, N. Revaprasadu, Non-woody Biomass as Sources of Nanocellulose Particles: A Review of Extraction Procedures, *Front. Energy Res.* 9 (2021). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.608825>.
- [73] M.C. Dias, Alkaline pre-treatments and different parameters as facilitators for obtaining cellulose nanofibrils, Universidade Federal de Lavras, 2017.
- [74] M. Guimaraes, V.R. Botara, K.M. Novack, W.P.F. Neto, L.M. Mendes, G.H.D. Tonoli, Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 6751–6768. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10854>.

- [75] Y.J. Choi, D.S. Jung, J.H. Han, G.W. Lee, S.E. Wang, Y.H. Kim, B.H. Park, D.H. Suh, T.H. Kim, K.B. Kim, Nanofiber Cellulose-Incorporated Nanomesh Graphene–Carbon Nanotube Buckypaper and Ionic Liquid-Based Solid Polymer Electrolyte for Flexible Supercapacitors, *Energy Technol.* 7 (2019). <https://doi.org/10.1002/ente.201900014>.
- [76] H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto, A. Isogai, Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation, *Biomacromolecules*. 10 (2009) 162–165. <https://doi.org/10.1021/bm801065u>.
- [77] G.P. BERLYN, J.P. MIKSCHE, Botanical microtechnique and cytochemistry, Iowa State University, Ames, 1976.
- [78] E.M. Girotto, I.A. Santos, Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente, *Quim. Nova*. 25 (2002) 639–647. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422002000400019>.
- [79] ASTM D638 - 14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, (n.d.). <https://www.astm.org/Standards/D638.htm> (accessed May 22, 2021).
- [80] M. Guimarães Junior, F.G. Teixeira, G.H.D. Tonoli, Effect of the nano-fibrillation of bamboo pulp on the thermal, structural, mechanical and physical properties of nanocomposites based on starch/poly(vinyl alcohol) blend, *Cellulose*. 25 (2018) 1823–1849. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1691-9>.
- [81] L. Salmén, E. Bergström, Cellulose structural arrangement in relation to spectral changes in tensile loading FTIR, *Cellulose*. 16 (2009) 975–982. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9331-z>.
- [82] S.Y. Oh, I.Y. Dong, Y. Shin, C.K. Hwan, Y.K. Hak, S.C. Yong, H.P. Won, H.Y. Ji, Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Res.* 340 (2005) 2376–2391. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.08.007>.
- [83] N. Abidi, L. Cabrales, C.H. Haigler, Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Polym.* 100 (2014) 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.074>.
- [84] G.H.D. Tonoli, S.A. Vania Aparecida De, J.R. Mario Guimarães, A. de Souza Fonseca, G.M. Glenn, J.C. Moulin, S. Panthapulakkal, M. Sain, D. Wood, T. Williams, L. Torres, W.J. Orts, Cellulose sheets made from micro/nanofibrillated fibers of bamboo, jute and eucalyptus cellulose pulps, *Cellul. Chem. Technol.* 53 (2019) 291–305. <https://doi.org/10.35812/cellulosechemtechnol.2019.53.29>.
- [85] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

- [86] B. Xu, F. Wu, F. Wang, S. Chen, G.P. Cao, Y.S. Yang, Single-walled carbon nanotubes as electrode materials for supercapacitors, *Chinese J. Chem.* 24 (2006) 1505–1508. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200690284>.
- [87] B. Mu, X. Li, X. Feng, Y. Li, C. Ding, G. Zhao, J. Yang, Relation of the Electrical Conductivity and the Thermal Conductivity to the Young's Modulus of Buckypapers, *Int. J. Thermophys.* 42 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10765-021-02806-z>.
- [88] L. Liu, Q. Yang, J. Shen, Correlation between Porosity and Electrical-Mechanical Properties of Carbon Nanotube Buckypaper with Various Porosities, *J. Nanomater.* 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2019/2541239>.
- [89] B. Akinwolemiwa, G.Z. Chen, Fundamental consideration for electrochemical engineering of supercapattery, *J. Braz. Chem. Soc.* 29 (2018) 960–972. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180010>.
- [90] Y. Tian, J. Yan, R. Xue, B. Yi, Capacitive Properties of Activated Carbon in $K_4Fe(CN)_6$, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A818. <https://doi.org/10.1149/1.3591061>.
- [91] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702–706. <https://doi.org/10.1021/ed060p702>.
- [92] P. Mayuri, P. Nallepalli, K. Vijayakrishna, A. Senthil Kumar, Tuning Poly(ionic liquid) as a Facile Anion (Hexacyanoferrate(III) ion) Exchanger after Being Adsorbed on Graphitic Nanomaterial and Its Versatile Electrocatalytic Oxidation of Ascorbic Acid, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 19637–19648. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04947>.
- [93] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [94] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, New York, 2001. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0277-8>.
- [95] K. Fic, M. Meller, E. Frackowiak, Interfacial Redox Phenomena for Enhanced Aqueous Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5140–A5147. <https://doi.org/10.1149/2.0251505jes>.
- [96] Y. Tian, R. Xue, X. Zhou, Z. Liu, L. Huang, Double layer capacitor based on active carbon and its improved capacitive properties using redox additive electrolyte of anthraquinonedisulphonate, *Electrochim. Acta.* 152 (2015) 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.120>.
- [97] A. Borenstein, S. Hershkowitz, A. Oz, S. Luski, Y. Tsur, D. Aurbach, Use of 1,10-Phenanthroline as an Additive for High-Performance Supercapacitors, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 12165–12173. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02335>.
- [98] M.C.G. Santos, G.G. Silva, R. Santamariá, P.F.R. Ortega, R.L. Lavall, Discussion on operational voltage and efficiencies of ionic-liquid-based electrochemical capacitors, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 8541–8549. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11607>.

- [99] J. Lee, P. Srimuk, S. Fleischmann, X. Su, T.A. Hatton, V. Presser, Redox-electrolytes for non-flow electrochemical energy storage: A critical review and best practice, *Prog. Mater. Sci.* 101 (2019) 46–89.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.10.005>.
- [100] M. Quan, D. Sanchez, M.F. Wasyliw, D.K. Smith, Voltammetry of quinones in unbuffered aqueous solution: Reassessing the roles of proton transfer and hydrogen bonding in the aqueous electrochemistry of quinones, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12847–12856. <https://doi.org/10.1021/ja0743083>.
- [101] G. Wang, R. Liang, L. Liu, B. Zhong, Improving the specific capacitance of carbon nanotubes-based supercapacitors by combining introducing functional groups on carbon nanotubes with using redox-active electrolyte, *Electrochim. Acta.* 115 (2014) 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.165>.
- [102] V. Ruiz, S. Roldán, I. Villar, C. Blanco, R. Santamaría, Voltage dependence of carbon-based supercapacitors for pseudocapacitance quantification, *Electrochim. Acta.* 95 (2013) 225–229.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.056>.
- [103] M.C.G. Santos, Preparação e caracterização de supercapacitores utilizando carbonos nanoestruturados, eletrólitos aquosos, orgânico e líquidos iônicos, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2020.
- [104] J.K. Muhammed, G. Ibraheem, Estimation of the Diffusion Coefficient and Hydrodynamic Radius (Stokes Radius) for Inorganic Ions in Solution Depending on Molar Conductivity as Electro-Analytical Technique-A Review, *J. Chem. Rev.* 2 (2020) 182–188. <https://doi.org/10.33945/SAMI/JCR.2020.3.5>.
- [105] S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 3401–3405.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.017>.
- [106] S.T. Senthilkumar, R.K. Selvan, Y.S. Lee, J.S. Melo, Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 1086–1095.
<https://doi.org/10.1039/c2ta00210h>.