



# CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

KÉLRIE HESSEM DE ARAÚJO MENDES DA COSTA

## DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES HÍBRIDOS EMPREGANDO ELETRODOS COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO/NANOFIBRILAS DE CELULOSE E ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS GÉIS

Belo Horizonte - MG





# CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

KÉLRIE HESSEM DE ARAÚJO MENDES DA COSTA

### DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES HÍBRIDOS EMPREGANDO ELETRODOS COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO/NANOFIBRILAS DE CELULOSE E ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS GÉIS

Dissertação de mestrado apresentada ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall

Belo Horizonte - MG 2021

Dedico este trabalho ao meu parceiro de vida, Douglas.

### AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pelo dom da vida e por me encher de luz e graças nessa caminhada.

A meu orientador, prof. Dr. Paulo Ortega, pela confiança e aprendizado. Você me fez crescer pessoal e profissionalmente. Imensamente grata por todas as oportunidades e conhecimento compartilhados ao longo destes anos.

Aos profs. do Programa de Pós Graduação do CEFET-MG, Dra. Priscila Caldeira, Dra. Patrícia Santiago, Dr. Breno Galvão e Dr. Emerson Pedroso. E em especial ao prof. Sidney Nicodemos. Obrigada pela enorme contribuição na minha formação e obtenção deste título.

À minha mãe, Maria de Fátima, a mulher mais incrível e forte que a terra há de conhecer, te amo. Seu apoio e cobranças me fizeram chegar até aqui. Ainda quero dar muito orgulho a você!

Ao Douglas, meu companheiro pra vida toda. Seu apoio, paciência e cuidado foram essenciais nesta jornada, amo você. Que venham novas conquistas ao seu lado.

À minha sogra e meu sogro, carinhosamente Dona Fátima e Seu Osvandil, por todo apoio, carinho e cuidado neste projeto. Sem palavras para expressar tamanha gratidão.

À minha irmã, Rayna, e meu cunhado, Deivison, pela amizade e companheirismo. Durante o tempo de curso me deram forças pra perseverar nesta jornada.

À minha avó Margarida, que de seu jeitinho único me abençoou e cuidou, como sempre fez e faz. Muito obrigada.

Às minhas tias e madrinhas, Eliane, Márcia, Mera, Rosana e Tânia, por sempre vibrarem e apoiarem minhas conquistas.

À tia Osvanira e à Alessandra, grande amiga, pelas orações e torcida pelo meu sucesso.

Aos meus amigos do lab. 133, em especial Mayara, Isabelle, Pedro e Alan. Obrigada por toda colaboração acadêmica e amizade. Desejo sucesso a todos!

Ao Denis. Você fez a diferença na minha pesquisa. Obrigada por tamanha dedicação companheirismo. Você vai longe!

Ao professor Dr. Rodrigo Lavall e demais colegas do Grupo de Materiais Poliméricos, obrigada pelas oportunidades e boa convivência durante esta trajetória.

Ao professor Mário Guimarães Junior (Cefet-MG/Araxá), pela colaboração no preparo e disponibilização das nanofibrilas de celulose.

Aos amigos e colegas, que se fizeram presentes através de palavras de incentivo e de um ombro amigo nas horas difíceis.

A todos do Departamento de Química, pelo acolhimento e ensinamentos.

Ao CEFET pela concessão da bolsa.

A todos vocês, meu sincero "muito obrigada"!

#### **RESUMO**

Os supercapacitores (SCs) são dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia que possuem elevada potência específica, mas que retém uma baixa densidade de energia. Estratégias que superem tal limitação vem sendo desenvolvidas nos últimos anos, como por exemplo a adição de compostos redox ao eletrólito. Além disso, com o intuito de expandir o número de aplicações práticas dos SCs, a construção de eletrólitos poliméricos sólidos desperta interesse, pois permite a montagem de células flexíveis e a construção de dispositivos miniaturizados em diversos formatos geométricos. Neste sentido, o presente trabalho objetivou o desenvolvimento de SCs híbridos construídos com eletrodos compósitos de nanotubos de carbono/nanofibrilas de celulose e eletrólitos poliméricos géis redox baseados em poli(vinil álcool). Os eletrodos e os eletrólitos poliméricos foram caracterizados. Os eletrólitos foram aditivados com diferentes compostos redox: azul de metileno, hidroquinona e índigo carmim. Células sólidas empregando dois aditivos redox (birredox) foram construídas e seu desempenho eletroquímico avaliado. Finalmente, o SC birredox alcançou capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência de 7,5 F g<sup>-1</sup>, 0,7 Wh kg<sup>-1</sup> e 360,2 W kg<sup>-1</sup>, respectivamente, sendo capaz de reter 81,1% de sua capacitância inicial ao final de 2000 ciclos avaliados.

**Palavras-chave:** supercapacitor; nanotubos de carbono; nanofibrilas de celulose; poli(vinil álcool); eletrólito redox.

### ABSTRACT

Supercapacitors (SCs) are electrochemical energy storage devices that have a high specific power but retain a low energy density. Strategies to overcome this limitation have been developed in recent years, such as the addition of redox compounds to the electrolyte. Furthermore, in order to expand the number of practical applications of SCs, the construction of solid polymeric electrolytes is of interest, as it allows the assembly of flexible cells and the construction of miniaturized devices in various geometric formats. In this sense, the present work aimed to develop hybrid SCs built with composite electrodes of carbon nanotubes/cellulose nanofibrils and redox gel polymeric electrolytes based on poly(vinyl alcohol). The electrodes and the polymeric electrolytes were characterized. The electrolytes were added with different redox compounds: methylene blue, hydroquinone and indigo carmine. Solid cells employing two redox additives (biredox) were constructed and their electrochemical performance evaluated. Finally, the biredox SC achieved specific capacitance, energy density and power density of 7.5 F g<sup>-1</sup>, 0.7 Wh kg<sup>-1</sup> and 360.2 W kg<sup>-1</sup>, respectively, being able to retain 81.1% of its initial capacitance at the end of 2000 evaluated cycles.

**Keywords**: supercapacitor; carbon nanotubes; cellulose nanofibrils; poly(vinyl alcohol); redox electrolyte.

### LISTA DE ABREVIATURAS

AM	azul de metileno
BET	Modelo de Brunauer-Emmett-Teller
BIL	bateria de íon-lítio
BJH	Método de Barett-Joyner-Halenda
CA	carvão ativado
CC	células combustíveis
CVD	deposição química de vapor
DCE	dupla camada elétrica
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
EP	eletrólito polimérico
EPG	eletrólito polimérico em gel
EPR	eletrólito polimérico redox
EPS	eletrólito polimérico sólido
FC	filme compósito
FC(NTC)	filme compósito formado por nanotubos de carbono
FC(NTC-NFC) celulose de <i>pinnus</i>	filme compósito formado por nanotubos de carbono e nanofibrilas de
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier
IC	índigo carmim
HQ	hidroquinona
LI	líquido iônico
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
МО	microscopia óptica
NFC	nanofibrilas de celulose de <i>pinnus</i>
NTC	nanotubos de carbono
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
РЕН	Plano Externo de Helmholtz
PEO	óxido de polietileno

PIH	Plano Interno de Helmholtz
PVA	poli(álcool) vinílico
PVdF	poli(fluorato) de vinilideno
RSE	resistência em série equivalente
SC	supercapacitor
SCH	supercapacitor híbrido
VC	voltametria cíclica
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

### LISTA DE SÍMBOLOS

Α	área dos eletrodos
A <sub>BET</sub>	área superficial específica
С	capacitância
Cesp	capacitância específica
C <sub>total</sub>	capacitância total da célula
$C_0$	concentração do analito no eletrólito
C+	capacitância do eletrodo positivo
C-	capacitância do eletrodo negativo
d	distância da dupla camada elétrica
$D_0$	coeficiente de difusão do analito oxidado
$D_1$	resistência à transferência de carga
F	constante de Faraday
$f_c$	fator de correção da medida de resistividade elétrica
Е	energia
Eesp	energia específica da célula
i	corrente elétrica
1 <sub>a</sub>	corrente anódica de pico
ic	corrente catódica de pico
i <sub>p</sub>	corrente de pico
m+	massa ativa do eletrodo positivo
m-	massa ativa do eletrodo negativo
n	número de elétrons envolvidos na reação redox
Pesp	densidade de potência específica da célula
Qt	quantidade total de carga
R	constante universal dos gases
$\mathbf{R}_1$	resistência interna da célula
Т	temperatura
Tg	temperatura de transição vítrea
V	velocidade de varredura
$v^{0,5}$	raiz quadrada da velocidade de varredura
VCARGA	potencial de início de carga da célula
V <sub>DESCARGA</sub>	potencial de início de descarga da célula

VNEGATIVO	potencial do eletrodo negativo
Vpositivo	potencial do eletrodo positivo
ΔE	diferença de energia
ΔQ	diferença de carga
$\Delta t_{ m CARGA}$	tempo de carga
$\Delta t_{ m DESCARGA}$	tempo de descarga
$\Delta V$	diferença de potencial
ε	permissividade dielétrica do meio
ε <sub>0</sub>	permissividade dielétrica do vácuo
3	eficiência coulômbica

### LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Ragone simplificado para as baterias, as células combustíveis e os
supercapacitores
Figura 2 – Representação esquemática de (A) uma bateria e de (B) uma célula combustível22
Figura 3 - Representação esquemática do processo de descarregamento de uma bateria
recarregável de íon-lítio
Figura4-Esquemadaestruturadaduplacamadaelétricadeumsupercapacitor27
Figura 5 – Representação esquemática genérica de um capacitor eletroquímico28
Figura 6 – Representação esquemática de um supercapacitor de segunda geração30
Figura 7 – Classificação dos supercapacitores de segunda geração32
Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo de transporte de íons em um eletrólito
polimérico
Figura 9 - Representação esquemática da acesssibilidade dos íons presentes no eletrólito aos
poros do eletrodo, sendo (a) um eletrólito no estado líquido e (b) um eletrólito de estado
sólido35
Figura 10 - Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento de um sistema de
armazenamento auxiliado por um eletrólito redox em contato com um eletrodo de carbono
poroso
Figura 11 - Representação esquemática do preparo do filme compósito constituído por
nanotubos de carbono FC(NTC)44
Figura 12 - Representação esquemática do fluxograma referente à obtenção das nanofibrilas de
celulose de <i>pinnus</i> 45
Figura 13 - Representação esquemática do preparo do filme compósito constituído por
nanotubos de carbono e nanofibrilas de celulose FC(NTC-NFC)46
Figura 14 – Suporte de teflon em forma de T para montagem dos supercapacitores47
Figura 15 - Representação esquemática da disposição dos componentes no suporte em forma
de T utilizado para estudo do SC padrão contendo eletrólito líquido48
Figura 16 - Representação esquemática da montagem dos SCs sólidos no suporte de teflon e
na configuração célula completa48
Figura 17 - Representação esquemática da montagem dos SCs sólidos no suporte de teflon e
na configuração de 3 eletrodos49
Fgura 18 – Fotografia dos filmes compósitos. Em (A) FC(NTC), em (B) FC(NTC-NFC)55

Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura para os filmes compósitos. Em (A) FC(NTC),
em (B) FC(NTC-NFC)
Figura 20 - Imagens de microscopia (A) óptica e (B) eletrônica de transmissão para as
nanofibrilas de celulose de <i>pinnus</i> 56
Figura 21 – Medidas do ângulo de contato médio para os filmes compósitos avaliados. Em (A)
o FC(NTC) e em (B) FC(NTC-NFC)57
Figura 22 – (A) Filme de nanofibrilas de celulose de <i>pinnus</i> , (B) espectro de absorção na região
do infravermelho por Transformada de Fourier entre 4000 e 500 cm <sup>-1</sup> para NFC58
Figura 23 – Estrutura de uma molécula de celulose, destacando a ligação glicosídica C-O-C,
que registra um pico de vibração em 1160 cm <sup>-1</sup> ; e a ligação de hidrogênio intramolecular,
responsável pelo pico de vibração em 3335 cm <sup>-1</sup>
Figura 24 – Estrutura espacial da molécula de lignina, com destaque para os grupos aromáticos
do tipo guaiacila, siringila e p-hidroxifenila59
Figura 25 – Curvas TG (A) e DTG (B) para o FC(NTC) e o FC(NTC-NFC)59
Figura 26 – Gráfico do potencial vs corrente elétrica obtido a partir de medidas de resistividade
elétrica para o FC(NTC) e o FC(NTC-NFC)60
Figura 27 – Curvas de tensão versus deformação para o FC(NTC) e o FC(NTC-NFC)61
Figura 28 – Propriedades estruturais do FC(NTC) e do FC(NTC-NFC). Em (A) as isotermas de
adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> , e em (B) a distribuição de poros dos eletrodos62
Figura 29 – Voltamogramas cíclicos para a célula construída com FC(NTC-NFC) imerso em 1
M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sendo (A) célula completa - medida na configuração 2/3 eletrodos; (B) eletrodo
negativo e (C) eletrodo positivo, medidos na configuração 3 eletrodos63
Figura 30 – Voltamogramas cíclicos medidos na configuração 2/3 eletrodos para as células
construídas com eletrodo de FC(NTC-NFC) e os eletrólitos (A) PVA(0,2)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (B)
PVA(0,4)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (C) PVA(0,6)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (D) PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , e (E) PVA(1,0)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 66
Figura 31 – Gráfico da quantidade de carga (Qt) armazenada na célula versus fração mássica de
fase polimérica presente no eletrólito67
Figura 32 – Voltamogramas cíclicos medidos na configuração 3 eletrodos para (A) o eletrodo
positivo e (B) o eletrodo negativo do SC construído com eletrodos de FC(NTC-NFC) e o
eletrólito PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Figura 33 – Curvas galvanostáticas medidas em diferentes densidades de corrente, para os SCs
contendo FC(NTC-NFC) como eletrodo e os eletrólitos (A) H <sub>2</sub> SO <sub>4(aq)</sub> , (B) PVA(0,2)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,
(C) PVA(0,4)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (D) PVA(0,6)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (E) PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , e (F) PVA(1,0)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 70

Figura 34 – Curvas galvanostáticas para os eletrodos positivos e negativos dos SCs construídos
com os eletrólitos (A) H <sub>2</sub> SO <sub>4(aq)</sub> , (B) PVA(0,2)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (C) PVA(0,4)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (D) PVA(0,6)-
$H_2SO_4$ , (E) $PVA(0,8)$ - $H_2SO_4$ , e (F) $PVA(1,0)$ - $H_2SO_4$
Figura 35 - Parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas galvanostáticas em diferentes
densidades de corrente. Em (A) a capacitância de célula e em (B) o Diagrama de Ragone para
o SC de referência e os SCs construídos com eletrólito polimérico74
Figura 36 - Voltamogramas cíclicos medidos na configuração 3 eletrodos para os sistemas
contendo os eletrólitos (A) PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -AM, (B) PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -IC e (C) PVA(0,8)-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -HQ e FC(NTC-NFC) como eletrodo75
Figura 37 – Reações de oxirredução principais para os compostos (A) AM, (B) IC e (C) HQ
em meio aquoso ácido76
Figura 38 - Dependência da corrente de pico anódica e catódica com a raiz quadrada da
velocidade de varredura para as células construídas com FC(NTC-NFC) como eletrodo e os
eletrólitos (A) PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -AM, (B) PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -IC e (C) PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -HQ77
Figura 39 - Curvas galvanostáticas, medidas na configuração 3 eletrodos e em diferentes
densidades de corrente, para as célula construídas com FC(NTC-NFC) como eletrodo de
trabalho e (A) PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -AM, (B) PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -IC e (C) PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -HQ
como eletrólitos
Figura 40 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das medidas galvanostáticas realizadas
em diferentes densidades de corrente para os sistemas contendo FC(NTC)-NFC) como eletrodo
de trabalho e os eletrólitos PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -AM, PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -IC e PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -
HQ. Sendo em (A) a capacitância específica, e em (B) a eficiência coulômbica80
Figura 41 - Voltamograma cíclico, medido na configuração 2/3 eletrodos, para (A) o SC
birredox em diferentes velocidades de varredura, e (B) voltamograma comparativo entre a
célula contendo o eletrólito PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e o SC birredox na velocidade de varredura de
100 mV s <sup>-1</sup>
Figura 42 - Curvas galvanostáticas, medidas na configuração 3 eletrodos, para (A) a célula
birredox em diferentes densidades de corrente, e (B) o SC birredox e a célula contendo o
eletrólito polimérico convencional em 0,1 A g <sup>-1</sup> 83
Figura 43 - (A) Curvas galvanostáticas medidas em diferentes densidades de corrente e na
configuração 3 eletrodos para o SC birredox, e (B) a capacitância específica para os eletrodos
positivo e negativo do SC birredox em função da densidade de corrente

Figura 44 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas galvanostáticas em diferentes
densidades de corrente. Em (A) a capacitância específica, em (B) a RSE, e em (C) o Diagrama
de Ragone para o SC contendo o eletrólito $PVA(0,8)$ - $H_2SO_4$ e o SC birredox85
Figura 45 – Diagramas de Nyquist para (A) os SCs contendo o eletrólito $PVA(0,8)$ -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e
birredox em todo intervalo de frequência analisado; e em (B) ambas as células com destaque
na região de alta frequência
Figura 46 – Capacitância e eficiência coulômbica para o SC birredox ao longo da ciclagem
galvanostática

### LISTA DE TABELAS

# SUMÁRIO

Capítulo 1: Referencial Teórico	19
1. INTRODUÇÃO	20
1.1 Armazenamento Eletroquímico de Energia	21
1.2 Supercapacitores	25
1.2.1 Supercapacitores de segunda geração	
1.3 Eletrólitos Poliméricos	
1.3.1 Eletrólitos poliméricos redox	

Capítulo 2: Objetivos	40
2. OBJETIVOS	41
2.1 Objetivos Específicos	41

Capítulo 3: Experimental	42
3. METODOLOGIA	43
3.1 Materiais	43
3.2 Síntese dos Filmes Compósitos	43
3.3 Preparo dos Eletrodos	46
3.4 Preparo dos Eletrólitos	46
3.5 Montagem dos Supercapacitores e da Célula Padrão	47
3.6 Técnicas de Caracterização dos Filmes Compósitos	49
3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
3.6.2 Microscopia óptica (MO)	49
3.6.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	50
3.6.4 Medida do ângulo médio de contato	50
3.6.5 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier	50
3.6.6 Análise termogravimétrica	50
3.6.7 Ensaios de resistividade elétrica	50
3.6.8 Ensaio mecânico de tração	51
3.6.9 Ensaio de adsorção/dessorção de nitrogênio	51

3.7 Técnicas de Caracterização Eletroquímicas dos Supercapacitores......51

Capítulo 4: Resultados e Discussão54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO55
4.1 Caracterização dos Materiais de Eletrodo55
4.2 Estudo e Caracterização Eletroquímica dos Supercapacitores Construídos com Eletrodos de FC(NTC-NFC) e Eletrólitos Poliméricos Géis à Base de PVA63
4.2.1 Célula de referência baseada em eletrólito líquido contendo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M63
4.2.2 Células construídas com eletrólitos poliméricos géis com diferentes frações mássicas de <i>PVA</i> 65
4.3 Avaliação do Desempenho de Diferentes Aditivos Redox no Eletrólito Polimérico Gel PVA(0,8)-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
4.4 Avaliação do Desempenho do SC Birredox Baseado em Eletrólito Polimérico Gel81
Capítulo 5: Conclusão91
5. CONCLUSÃO92
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS93
ANEXO I

CAPÍTULO 1 Referencial Teórico

### 1. INTRODUÇÃO

A principal fonte de energia utilizada atualmente pela humanidade é de origem fóssil (petróleo, carvão e gás natural) e configura, aproximadamente, 84% das necessidades mundiais de energia primária e 53% da matriz energética brasileira [1]. No entanto, o uso desenfreado dessas fontes de energia tem sido motivo de preocupação. Se, por um lado, elas contribuem para o desenvolvimento da sociedade como um todo, por outro, apresentam desafios em função do limite de suas reservas e dos impactos gerados no meio ambiente, devido a emissão de gases de efeito estufa que, consequentemente, levam ao agravamento do aquecimento global [2].

O estudo de projeção de demanda energética feita pela *International Energy Agency* afirma que no período de 2011 a 2050 teremos um aumento de aproximadamente 16% na demanda de energia para os países membros da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) e de 300% nos países que não são membros [3]. Essa pesquisa ainda revela que a emissão de dióxido de carbono segue a mesma tendência, com um aumento percentual de 1,8% sobre o valor total de emissões em 2019 [1].

A preocupação a respeito das mudanças climáticas mundiais e a crescente demanda por energia surgem como fator determinante na avaliação crítica da utilização dos combustíveis fósseis a longo prazo [4-6]. Nesse contexto, se faz necessário uma mudança na matriz energética com investimento nas fontes renováveis, como a eólica e a solar, no intuito de mudar a condição ambiental do planeta, buscando um desenvolvimento sustentável [7]. Todavia, a geração de energia a partir de fontes renováveis possui a desvantagem de não ser contínua e uniforme, devido a dependência de condições climáticas ou metereológicas adequadas para sua geração [1].

Desse modo, o desenvolvimento de tecnologias que permitam o armazenamento de energia se torna essencial para atingir os objetivos de segurança energética e de redução da emissão de carbono, através da otimização da distribuição da energia produzida pelas fontes intermitentes e da eficiência dos sistemas de fornecimento e transmissão [8]. Em menor escala, os sistemas de armazenamento de energia também são importantes em outros nichos de aplicação, que se extendem desde pequenos sistemas de *back up*, até no setor automobilístico, com o desenvolvimento de veículos híbridos e elétricos mais eficientes [9-11].

Nesse cenário, se torna imprescindível a construção de dispositivos de armazenamento de energia que sejam mais eficientes, ressaltando aqui os dispositivos de armazenamento eletroquímico, que são os mais promissores e se destacam por sua alta capacidade de acúmulo

de carga e pela flexibilidade de aplicação em diferentes escalas [8]. Com o objetivo de contribuir para a área de armazenamento de energia, este trabalho objetivou o desenvolvimento de um supercapacitor híbrido, sólido e flexível de alto desempenho, empregando aditivos redox em seu eletrólito. A respeito dessa abordagem, seus resultados, desafios e perspectivas foram mostrados e discutidos neste texto.

### 1.1 Armazenamento Eletroquímico de Energia

Os principais tipos de dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia são as baterias, as células a combustível (CC) e os supercapacitores (SCs) [12]. Tais dispositivos consistem em dois eletrodos em contato com uma solução eletrolítica [13] e possuem a capacidade de armazenar carga elétrica quando submetidos a uma diferença de potencial [14]. Porém, os mecanismos de armazenamento de carga destes dispositivos são distintos [13].

A densidade de energia (ou energia específica) e a densidade de potência (ou potência específica) são duas propriedade importantes para avaliar o desempenho desses dispositivos eletroquímicos [15]. A primeira se refere à quantidade de energia que pode ser armazenada por massa ou volume de materiais ativos em um dispositivo, enquanto a segunda está relacionada a quão rápida a energia pode ser disponibilizada em um certo intervalo de tempo [16]. O diagrama de Ragone, representado na Figura 1, compara essas duas propriedades para os diferentes dispositivos de armazenamento de energia citados.



Figura 1 – Diagrama de Ragone simplificado para as baterias, as células combustíveis e os supercapacitores (Figura adaptada de [17]).

O gráfico apresentado na Figura 1 mostra que o capacitor convencional possui alta densidade potência,  $(10^3 - 10^8 \text{ W kg}^{-1})$ , mas armazena uma baixa densidade de energia  $(0,01 - 0,06 \text{ Wh kg}^{-1})$ . O contrário acontece com as baterias e as CC, que são dispositivos de baixa densidade de potência  $(8 - 900 \text{ W kg}^{-1})$  para as baterias e 7 - 800 W kg<sup>-1</sup> para as CC) mas alta densidade de energia  $(10 - 100 \text{ Wh kg}^{-1})$  e 90 - 1400 Wh kg<sup>-1</sup>, respectivamente). O diagrama também ilustra o posicionamento dos supercapacitores entre as baterias e os capacitores convencionais [13, 14, 16]. Além disso, uma análise geral deste diagrama revela que, atualmente, nenhum dispositivo eletroquímico opera simultaneamente com alta densidade de energia e potência. Esse tem sido um dos dos principais objetivos de especialistas no campo do armazenamento eletroquímico de energia [13, 18-22].

Tanto as baterias quanto as CC são baseadas no armazenamento de energia por meio de reações químicas de oxirredução [19] que são aproveitadas com engenharias distintas [13]. A principal diferença entre esses dispositivos está no fato de que enquanto as baterias são sistemas fechados, as CC são sistemas abertos onde os reagentes são alimentados continuamente no dispositivo a partir de uma fonte externa, conforme representado na Figura 2 [23]. Desse modo, enquanto a CC irá produzir energia elétrica continuamente, a bateria deixará de produzir energia quando qualquer componente limitante dentro do dispositivo for totalmente consumido [6, 23].



Figura 2 – Representação esquemática de (A) uma bateria e (B) uma célula a combustível (Figura adaptada de [24]).

Com relação aos componentes eletroquimicamente ativos, ambos os dispositivos são compostos por dois eletrodos (cátodo e ânodo) e um eletrólito. Considerando a etapa de descarga para fins de nomenclatura, no cátodo, polo positivo, ocorre a redução, enquanto no

ânodo, polo negativo, ocorre a oxidação [19]. O eletrólito é um condutor iônico cujos íons são responsáveis por manter a eletroneutralidade do sistema. A maioria dos elétrolitos comumente utilizados são, geralmente, soluções aquosas de ácidos e bases fortes, ou sais de alta solubilidade. No entanto, também são conhecidos e utilizados eletrólitos não-aquosos, orgânicos ou baseados em líquidos iônicos [13]. Além destes componentes, tem-se ainda um separador que não é um elemento ativo, mas é essencial ao dispositivos, pois é responsável pela separação física do ânodo e do cátodo, evitando o curto-circuito interno [25]. Entretanto, o separador deve ser íon-permeável, permitindo o fluxo iônico dos íons do eletrólito [13].

Considerando as baterias, estas podem ser classificadas em dois grupos: (a) *primárias*, que são os sistemas não recarregáveis; e (b) *secundárias*, que são as recarregáveis [13, 25]. As baterias primárias são convenientes para dispositivos portáteis eletrônicos, câmeras digitais, brinquedos e uma infinidade de outras aplicações. As vantagens gerais das baterias primárias são: boa vida útil; alta densidade de energia a taxas de descarga de baixas a moderadas; pouca ou nenhuma manutenção; e facilidade de uso [25]. Um exemplo muito popular deste tipo de bateria são as *pilhas alcalinas*, derivadas da *pilha de Leclanchè*, criada em 1860. A pilha alcalina foi desenvolvida em meados de 1950 e é composta por um ânodo de zinco, um cátodo de óxido de manganês e um eletrólito composto por uma mistura de hidróxido de zinco, óxido de zinco e hidróxido de potássio [16, 23, 26].

As baterias secundárias podem ser recarregadas eletricamente, passando uma corrente em sentido oposto ao da corrente de descarga. Isso somente é possível porque os processos de oxidação e redução de seus eletrodos são reversíveis [25]. Tais baterias são caracterizadas também por possuírem uma alta taxa de descarga e, na maioria dos casos, bom desempenho em baixas temperaturas. Porém, suas densidades de energia são geralmente menores que as das baterias primárias [23]. Uma variedade considerável de baterias recarregáveis está disponível no mercado, incluindo as baterias de chumbo-ácido (que dominam o mercado das baterias recarregáveis), níquel-cádmio (a primeira bateria recarregável produzida em tamanho menor), hidreto de níquel e íon-lítio (introduzida no mercado pela Sony em 1991) [13]. As baterias de íons-lítio (BIL) podem ser consideradas como os dispositivos de armazenamento de energia mais avançados da atualidade e podem fornecer maior quantidade de energia se comparadas às baterias secundárias existentes [8, 13, 25]. Estes dispositivos são mais leves e ainda podem ser miniaturizáveis, podendo ser utilizados tanto em pequenos equipamentos portáteis quanto em larga escala, como por exemplo em carros elétricos [8, 27, 28]. O princípio de funcionamento das BIL (Figura 3) baseia-se no fenômeno de inserção ou intercalação iônica, que envolve a inserção/extração de íons de lítio de um eletrodo para o outro através de suas redes cristalinas. Esse processo é acompanhado pela difusão destes íons através do eletrólito com consumo ou liberação de elétrons para um circuito externo. O eletrodo que recebe o "íon intercalante", e consequentemente um elétron, é reduzido, enquanto o outro eletrodo, que cede o íon, é oxidado [25].



# Figura 3 – Representação esquemática do processo de descarregamento de uma bateria recarregável de íon-lítio (Figura adaptada de [24]).

As CC são categorizadas com base no eletrólito empregado e sua faixa de temperatura operacional, tais como, *células a combustível de baixa temperatura* (alcalina, metanol direto e de membrana polimérica) e *células a combustível de alta temperatura* (ácido fosfórico, carbonato fundido e óxido sólido) [13, 23]. Para a maioria, seu mecanismo de operação implica na oxidação do combustível alimentado no ânodo (hidrogênio ou metanol), e na redução do oxigênio no cátodo [16].

A descoberta do princípio de operação das CC é atribuída a Sir William Grove, que deu o nome de *bateria voltaica* ao dispositivo criado por ele em 1839 [23]. Em 1959 foi a vez de Francis Thomas Bacon fazer uma contribuição no desenvolvimento destes dispositivos, que se tornaram três vezes mais eficazes. Até os dias atuais a NASA utiliza as células de Bacon como energia auxiliar em veículos espaciais [16, 23, 29]. Esses dispositivos tem o potencial de substituir o motor de combustão interna nestes veículos e são energeticamente eficientes e limpos (gerando água como produto), além de serem flexíveis em termos de tipo de combustível [16, 23].

O mecanismo de armazenamento de energia dos SCs difere daquele encontrado nas baterias e CC. Enquanto os dois últimos operam via reações químicas faradaicas, os SCs operam com a formação da *dupla camada elétrica* (DCE), que é um mecanismo puramente eletrostático, baseado no acúmulo e orientação de íons oriundos do eletrólito na interface eletrólito-eletrodo [30]. O mecanismo da DCE possui cinética superior às reações faradáicas, conferindo aos SCs alta densidade de potência [19]. No entanto, esses dispositivos possuem menor energia específica quando comparados às baterias [6, 16, 30].

Do ponto de vista comercial, os SCs encontram atuação como fonte reserva de alimentação de diversos aparelhos eletrônicos, como calculadoras programáveis, câmeras digitais, celulares, computadores de mesa e *notebooks*; na eletromecânica de veículos elétricos e híbridos; e em circuitos alternativos para evitar a perda de dados durante possíveis falhas de energia da fonte primária do aparelho (em geral, uma bateria) [6, 9, 16, 27, 30]. Taxímetros, máquinas de café e sensores eletrônicos autônomos, são exemplos de produtos que utilizam circuitos integrados contendo SCs [16]. Outra aplicação importante ocorre em turbinas eólicas, onde sua função é atuar como fonte complementar de energia para reduzir o tempo de resposta e melhorar a estabilidade e a qualidade do sistema de suprimento [20].

É importante ressaltar que o termo "supercapacitor" é utilizado para referenciar diferentes tipos de capacitores eletroquímicos e não se refere exclusivamente ao tipo de dispositivo que utiliza a DCE como único mecanismo de armazenamento de carga. Logo, esta nomenclatura também engloba os "pseudocapacitores" e os "supercapacitores híbridos" [30], que serão detalhados no próximo tópico.

#### **1.2 Supercapacitores**

Os capacitores são dispositivos constituídos por duas placas condutoras paralelas que, quando submetidas a uma diferença de potencial, armazenam cargas elétricas de sinais opostos na superfície de seus eletrodos. Essas placas são separadas por um material dielétrico, que mantém as cargas geradas [12]. Quando carregado, um capacitor conectado a um circuito elétrico atuará como uma fonte de tensão por um curto período de tempo [30]. A relação de proporcionalidade entre a diferença de carga ( $\Delta Q$ ) e a diferença de potencial aplicada ( $\Delta V$ ) é a medida em farads denominada *capacitância* (C) e pode ser expressa através da Equação 1.

Atualmente, há uma grande variedade de tipos de capacitores disponíveis, geralmente classificados pelo dielétrico usado ou por seu estado físico. Cada tipo possui suas próprias características e aplicações [23]. No entanto, a capacitância obtida por estes dispositivos não ultrapassa a faixa de micro a mili farads [30].

Desde 1980 as pesquisas sobre esse tipo de dispositivo aumentaram, devido a um grande número de aplicações que exigiam melhorias em suas propriedades capacitivas e de eficiência energética [31]. Com isso, foram desenvolvidos os *capacitores eletroquímicos*, ou *supercapacitores*, que são um tipo especial de capacitor baseado no acúmulo de carga na interface eletrodo-eletrólito de materiais de alta área superficial, tais como carbonos porosos e alguns óxidos metálicos [30]. Eles operam segundo os mesmos princípios básicos dos capacitores convencionais, no entanto, como utilizam eletrodos com áreas superficiais específicas maiores e dielétricos definidos pela espessura da DCE, obtêm uma capacitância muito maior, da ordem de dezenas à até milhares de farads [20]. A primeira patente registrada desse dispositivo data de 1957 e está no nome da empresa Becker [30].

Os primeiros SCs a serem estudados e desenvolvidos foram os "supercapacitores de primeira geração", também conhecidos como "supercapacitores de dupla camada elétrica", que armazenam carga eletrostaticamente por adsorção reversível de íons na interface entre a superfície do eletrodo e do eletrólito [9, 28]. Estes SCs são dispositivos de baixo custo que possuem um longo ciclo de vida, alta densidade de potência e uma energia específica muito maior do que a observada nos capacitores, fazendo com que ocupassem uma posição estratégica entre as baterias e os capacitores convencionais [9, 30].

O primeiro modelo para a DCE foi descrito por Helmholtz em 1879, que considerou a organização espontânea de cargas na superfície de um eletrodo quando este é imergido em uma solução eletrolítica [13]. Esse modelo foi refinado por inúmeros estudiosos até o desenvolvimento do modelo atual otimizado por Grahene e, posteriormente, por Bockris, Devanathan e Müller em 1963 [32]. Tal modelo leva em consideração a natureza difusa da região interfacial e considera a existência de três regiões distintas na estrutura da DCE: a região dos íons especificamente adsorvidos, que estão mais próximos aos eletrodos (conhecido como *Plano Interno de Helmholtz* (PIH)); a região dos íons solvatados e não-especificamente adsorvidos (*Plano Externo de Helmholtz* (PEH)); e a região difusa além do PEH que se estende até o seio da solução [9, 13, 18, 23], conforme representado na Figura 4. O primeiro plano (PIH) é composto não somente por íons adsorvidos, mas também por moléculas neutras do solvente que estão adsorvidas e orientadas no campo elétrico. A orientação dessas moléculas depende da natureza do solvente e influencia na permissividade da DCE [13, 20, 30, 32]. No entanto, sua estrutura pode ser muito mais complexa do que o discutido acima.



Figura 4 – Esquema da estrutura da dupla camada elétrica de um supercapacitor (Figura adaptada de [33]).

A estrutura da DCE possui a habilidade de responder de modo rápido e altamente reversível a uma mudança de potencial, porque seu processo de formação envolve apenas um rearranjo iônico [31, 32, 34]. Consequentemente, a vida útil e a estabilidade de um SC são muito maiores do que o observado em baterias [13, 18, 20, 35].

Um SC consiste, basicamente, em dois eletrodos de grande área superficial, imersos em um eletrólito e separados por um separador. Conforme ilustrado na Figura 5, os eletrodos são conectados a coletores de corrente metálicos que são os terminais do dispositivo [36]. Baseado no mecanismo de formação da DCE, os SCs podem então serem vistos como dois capacitores convencionais conectados em série, resultantes da separação de cargas na interface eletrodoeletrólito de cada eletrodo [30]. Logo, a capacitância total ( $C_{total}$ ) desse dispositivo será dada em função da contribuição da capacitância de cada interface eletrodo-eletrólito ( $C_1$  e  $C_2$ ), sendo calculada através da Equação 2.



Figura 5 – Representação esquemática genérica de um capacitor eletroquímico (Figura adapatada de [13]).

$$\frac{1}{c_{total}} = \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2}$$
 Equação 2

O desempenho de um SC em capacitância é determinado primariamente pela seleção dos materiais utilizados como eletrodos [14, 30]. Estes devem possuir uma grande área superficial para garantir uma grande quantidade de íons adsorvidos de modo a maximizar a DCE e, consequentemente, a capacitância [33]. Conforme a seguinte relação fundamental (Equação 3), há uma relação linear entre a área (A) dos eletrodos e a capacitância (C) alcançada por um supercapacitor.

onde  $\varepsilon$  é a permissividade dielétrica do meio,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo em F/m e *d* é a distância da dupla camada elétrica que, nesse caso, é dada em nanômetros.

O carvão ativado (CA) é o material mais empregado comercialmente para a fabricação dos eletrodos devido à sua grande área superficial específica (> 2000 m<sup>2</sup>/g), grande disponibilidade de precursores e baixo custo [33]. Atualmente, os nanotubos de carbono (NTC) e os materiais grafênicos tem se destacado por suas propriedades térmicas e mecânicas e, principalmente, pela alta condutividade elétrica  $(10^4 - 10^5 \text{ S cm}^{-1})$  [37]. No entanto, seus processos de obtenção ainda possuem custo elevado e suas áreas superficiais específicas (<  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) são inferiores às do CA [38]. Ainda assim, é importante citar que os nanomateriais tem se mostrado mais adequados para aplicações em uma nova classe de SCs flexíveis – como será abordado na próxima sessão - e que seus custos de produção vem sendo reduzidos ao longo dos últimos anos [29].

Considerando a energia (E) de um SC, não só a capacitância (C) é determinante, mas também a tensão de operação da célula ( $\Delta V$ ), conforme a Equação 4.

Em SCs, o componente que determina a tensão operacional da célula é a janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito. Estes podem ser classificados, de acordo com sua natureza, em (a) *aquosos*, (b) *orgânicos* ou *(c) líquidos iônicos* (LIs). Os eletrólitos aquosos tem como vantagens sua alta condutividade (> 1 S cm<sup>-1</sup>), seu baixo custo e a nãoinflamabilidade [39]. No entanto, sua janela de estabilidade é limitada pelos baixos potenciais de decomposição da água, alcançando o limite de 1,3 V [14, 30]. Outra desvantagem é a possibilidade de ocorrer corrosão em seus coletores de corrente [40]. Os eletrodos aquosos mais comuns são aqueles baseados em ácidos ou bases fortes, tais como ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH); e aqueles com sais dissolvidos em meio aquoso, como o cloreto de potássio (KCl) [41].

Os eletrólitos orgânicos são os mais utilizados comercialmente, pois fornecem uma janela de estabilidade eletroquímica mais ampla em comparação com os aquosos, alcançando valores próximos a 3,0 V [39]. Além disso, previnem a oxidação dos coletores de corrente do dispositivo eletroquímico [42]. Porém, são mais caros, voláteis, tóxicos e inflamáveis se comparados aos aquosos [43]. Os eletrólitos orgânicos mais comuns são aqueles baseados em solventes como a acetonitrila e o carbonato de propileno com sais fluorados dissolvidos, tais como o tetra-fluoroborato de tetra-etilamônio ou de tetra-etilfosfônio [42].

Finalmente, os LIs possuem a maior janela de estabilidade (> 4,0 V) e várias vantagens como a não-inflamabilidade, maior estabilidade térmica e desprezível pressão de vapor [44]. No entanto, são mais viscosos em relação aos eletrólitos aquosos e orgânicos, o que implica em condutividade iônica menor e maior resistência de célula [43]. Além disso, a resistência de célula também é agravada em altas tensões, o que afeta a eficiência do dispositivo [44]. Dentre os eletrólitos citados, os LIs são os mais caros em relação a produção industrial, pois as células que utilizam este tipo de eletrólito necessitam de ambientes de síntese livres de umidade, invólucros especiais que impeçam a entrada de água na célula, [33] e reagentes de alta pureza [42].

Outras propriedades dos eletrólitos, tais como a estrutura e tamanho dos íons, também afetam o desempenho do dispositivo. O tamanho dos íons deve ser compatível com o diâmetro dos poros dos eletrodos, devendo-se considerar também as camadas de solvatação [45]. Logo,

quando a acessibilidade de um íon aos poros do eletrodo é maior, a resistência do dispositivo é menor [15].

### 1.2.1 Supercapacitores de segunda geração

Desde o desenvolvimento dos SCs de primeira geração existe uma contribuição, ainda que pequena, de efeitos pseudocapacitivos que estão relacionados à presença de grupos funcionais na superfície dos eletrodos e que são capazes de trocar elétrons faradáicos oriundos de reações de oxirredução reversíveis [23]. A capacitância atribuída a esses efeitos é denominada *pseudocapacitância* e os SCs que se utilizam deste tipo de mecanismo de acúmulo de carga são denominados "*supercapacitores de segunda geração*" ou *pseudocapacitores* [13]. A capacidade dos eletrodos de produzir pseudocapacitância foi descoberta em 1975 por Conway, Birss, Wojtowicz, e Kozlowska [36].

Os pseudocapacitores (Figura 6) são aqueles que se utilizam de reações de oxirredução faradáicas, altamente reversíveis, que ocorrem em potenciais específicos durante o carregamento e o descarregamento das células [23]. Logo, a origem da capacitância do dispositivo, nesse caso, não é somente eletrostática e se torna híbrida, ou seja, oriunda tanto de processos faradáicos quanto da DCE [30]. Em comparação com os eletrodos puramente capacitivos (de grande área superficial), os eletrodos majoritariamente pseudocapacitivos (com habilidade de acumular carga através de reações de oxirredução) podem fornecer uma capacitância específica cerca de 10 a 100 vezes maior [33], o que os tornam atraentes para aplicações que requerem alta densidade de energia [41]. No entanto, possuem densidade de potência mais baixa e ciclabilidade menor [42].



Figura 6 – Representação esquemática de um supercapacitor de segunda geração (Figura adaptada de [42]).

Os materiais de eletrodo mais utilizados nesses dispositivos são os óxidos metálicos, principalmente o dióxido de rutênio (RuO<sub>2</sub>) e o dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>), que possuem alta capacidade específica oriunda das reações redox superficiais, tornando-os adequados para a fabricação de SCs de alta densidade de energia e de potência [33]. Também vem sendo pesquisados os óxidos e hidróxidos à base de ferro, devido à sua abundância, alta capacitância específica e baixa toxicidade, além de custo reduzido [42]. No entanto, o uso de metais de transição geralmente é limitado por sua baixa condutividade elétrica (<  $10^1$  S cm<sup>-1</sup>), alto custo e menor disponibilidade [30].

Existem ainda pseudocapacitores fabricados com polímeros condutores, que possuem alta condutividade elétrica (podendo chegar até 10<sup>4</sup> S cm<sup>-1</sup>), o que implica em baixa resistência e alta capacitância [18, 35]. No entanto, os polímeros condutores sofrem com uma estabilidade em ciclagem limitada [26]. Os exemplos mais comuns de polímeros condutores utilizados são: polianilina, politiofenol, polipirrol e poliacetileno [36].

Atualmente, a contribuição pseudocapacitiva tem sido explorada de forma a maximizar a densidade de energia dos SCs em uma nova classe de dispositivos denominados *supercapacitores híbridos* ou *supercapaterias* [39]. Uma das maneiras mais comuns de classificar estes dispositivos é através do mecanismo de acúmulo de carga que seus eletrodos utilizam (capacitivo, faradaico ou ambos) [13]. Os supercapacitores híbridos (SCHs) podem ter configurações de eletrodo (a) *simétrica*, onde são combinados eletrodos de mesmo material e que possuam o mesmo mecanismo de acúmulo de energia (Figura 7-A); ou (b) *assimétrica*, quando o material de que são constituídos os eletrodos é diferente (Figura 7) [46].





### adapatada de [26].)

Os materiais de eletrodo mais frequentemente empregados em dispositivos simétricos (Figura 7-A) são o carvão ativado, óxidos metálicos e polímeros condutores [47]. SCs simétricos são usualmente utilizados em aplicações ditas convencionais e que exijam uma elevada densidade de potência, como em circuitos especializados no armazenamento e na transmissão de energia [48]. No entanto, são limitados por uma baixa densidade de energia [47].

A construção de dispositivos assimétricos, por sua vez, recorre à combinação de eletrodos com diferentes mecanismos de armazenamento de carga [26], como nas seguintes situações: (1) um eletrodo capacitivo e um eletrodo pseudocapacitivo (Figura 7-B); (2) um eletrodo capacitivo e um eletrodo de armazenamento híbrido (Figura 7-C); e (3) um eletrodo capacitivo e um eletrodo típico das baterias de íon-Lítio (Figura 7-D) [48]. Atualmente, os principais SCHs estudados se enquadram nas categorias (1) onde os dispositivos são construídos com um eletrodo de CA e um eletrodo de óxido metálico (MnO<sub>2</sub>, tetraóxido de lítio e manganês (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou hidróxido de níquel (Ni(OH)<sub>2</sub>)) (Figura 7-B); e (3) onde são combinados um eletrodo de CA e outro de grafite, capaz de intercalar íons de lítio (Figura 7-D) [48]. O primeiro tipo alcança valores de densidade de energia da ordem de 50 Wh kg<sup>-1</sup>, enquanto a segunda categoria atinge valores próximos a 90 Wh kg<sup>-1</sup>, superando assim a limitação de densidade de energia dos SCs de primeira geração [49].

A utilização de um eletrodo do tipo bateria associado a um eletrodo capacitivo pode melhorar a capacidade de acúmulo de carga do SC, seja aumentando sua tensão de trabalho ou

sua capacitância [48]. No entanto, uma das principais questões a serem resolvidas no que se refere à abordagem "SC de íon lítio" é o desequilíbrio na taxa de carga/descarga entre os dois eletrodos, devido às diferenças dos mecanismos de armazenamento de energia. Sob as condições normais de operação, esse desequilíbrio cinético impede a utilização total da energia do eletrodo de intercalação e impõe um alto excesso de potencial no eletrodo capacitivo, reduzindo assim a eficiência global da célula [14, 36]. Por outro lado, o uso de um eletrodo faradáico limita a ciclabilidade do dispositivo híbrido próximo ao nível das baterias [36]. Enquanto os SCs de primeira geração podem operar com mais de 100 mil ciclos, os sistemas híbridos não alcançam 10 mil ciclos de cargas/descargas profundas [48].

#### **1.3 Eletrólitos Poliméricos**

Os primeiros SCs comerciais eram compostos, principalmente, por dois eletrodos de CA em contato com um eletrólito líquido. Este sistema, apesar de simples e eficaz, possuía algumas limitações, tais como a possibilidade de vazamento durante seu funcionamento, o que implica em alto custo para fabricar células mais seguras; maior risco de curto-circuito interno e corrosão; geração de gases em condições de sobrepotencial; além da impossibilidade de miniaturizar o dispositivo [12]. De modo que esforços tem sido feitos para substituir os eletrólitos líquidos por eletrólitos sólidos em SCs, que não são apenas mais seguros, mas também são mais leves e permitem o desenvolvimento de estruturas diversas e flexíveis em formas ajustáveis para várias aplicações, incluindo a compactação dos dispositivos [50].

Até o momento, os principais tipos de eletrólitos de estado sólido desenvolvidos para SCs são aqueles baseados em *eletrólitos poliméricos* (EPs) [15]. Tais eletrólitos são fabricados combinando uma solução iônica e uma matriz polimérica de alto peso molecular [22]. Os EPs são comumente agrupados em dois grupos devido a seus estados físicos: (*i*) *eletrólito polimérico sólido* (EPS) – composto por um polímero e um sal na ausência de um solvente; e (*ii*) *eletrólito polimérico em gel* (EPG) – constituído por um hospedeiro polimérico contendo um eletrólito líquido embebido [12, 15, 22, 51].

Os SCs baseados em EPS são compostos por um eletrólito de polímero seco e um sal, como por exemplo o óxido de polietileno (PEO) e o cloreto de lítio (LiCl) [52]. O PEO é o polímero mais utilizado na construção dos EPS devido a suas características, tais como boa estabilidade dimensional, alta capacidade de complexação de cátions, alta condutividade iônica em estado amorfo, boa resistência à corrosão, flexibilidade mecânica e estabilidade química [22].

O mecanismo de condução de íons no EPS ocorre através da movimentação de segmentos das cadeias poliméricas (Figura 8-B), em que os íons apresentam um deslocamento aleatório entre os sítios adjacentes, buscando configurações de menor energia livre, obedecendo a uma dinâmica criada pela própria cadeia polimérica [50]. Dessa forma, o mecanismo de condutividade tem origem em um processo de solvatação/dessolvatação ao longo das cadeias poliméricas que promove a difusão dos cátions pela região amorfa do polímero [53]. No entanto, esse tipo de transporte de íons só é possível acima da temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero, onde suas moléculas estão livres para se mover [12, 50]. Caso contrário, os íons podem ser conduzidos a partir do mecanismo de "*Hopping*" ou de Grotthuss (Figura 8-A), onde, sob ação de um campo elétrico externo, os íons são transportados a partir de sua posição normal na estrutura polimérica para outro local com energia potencial diferente. Nesse mecanismo, o íon é quem se movimenta e não a cadeia polimérica [12, 22, 50, 52].



Figura 8 – Representação esquemática do mecanismo de transporte de íons em um eletrólito polimérico. Em (a) os íons se movimentam a partir do mecanismo de *hopping*; e em (b) os íons se movimentam aleatoriamente entre os segmentos da cadeia polímerica

### (Figura adaptada de [50]).

As principais vantagens dos EPS são: não requerem uso de solventes, possuem baixa volatilidade e alta estabilidade térmica. No entanto, apresentam baixa condutividade à temperatura ambiente e alta resistência interfacial [22]. Além disso, a área superficial de contato entre eletrodo e eletrólito é limitada, especialmente para os materiais nanoporosos. Outro problema é a baixa mobilidade e acessibilidade iônica neste eletrólito em comparação com os eletrólitos de estado líquido [22, 40].

Em contrapartida, os EPGs possuem características que atenuam essa limitação em relação a acessibilidade dos íons aos poros do eletrodo [54]. Estes eletrólitos são compostos por

uma matriz polimérica – que é responsável por aumentar a viscosidade do eletrólito e, consequentemente, fornecer estabilidade mecânica; e um solvente líquido contendo um sal condutor, que pode ser aquoso, orgânico ou um LI [15]. Quando a água é usada como solvente, suas moléculas ficam retidas por tensão superficial nas redes poliméricas tridimensionais do polímero [15] e o eletrólito resultante é comumente chamado de *hidrogel* [55]. Como resultado, o EPG incorpora as propriedades difusivas dos líquidos e as propriedades coesivas dos sólidos, com mecanismo de condução de íons do tipo difusivo e de "*hopping*" [51]. A presença de líquido na matriz polimérica, ainda que em quantidade reduzida, facilita a mobilidade iônica no meio e aumenta acessibilidade dos íons aos poros do eletrodo [54]. No entanto, isso ainda não é suficiente para resolver a limitação quanto à área de contato deste tipo de eletrólito [40]. A Figura 9 representa as diferenças de acessibilidade dos íons aos poros do eletrodo em um eletrólito [40].



Figura 9 – Representação esquemática da acesssibilidade dos íons presentes no eletrólito aos poros do eletrodo, sendo (a) um eletrólito no estado líquido e (b) um eletrólito de estado sólido (Figura adaptada de [40]).

Uma baixa acessibilidade dos íons do eletrólito nos poros do eletrodo pode aumentar o valor da resistência interna e reduzir o desempenho do SC e, ainda, limitar a utilização de materiais de eletrodo ativo, resultando em uma capacitância específica baixa em comparação aos SCs de eletrólitos líquidos [15, 22].

As propriedades do EPG dependem da estrutura da rede polimérica, que constitui o gel, bem como da interação entre a rede e o solvente [12]. Devido à presença de uma fase líquida nos EPGs, suas cadeias poliméricas são solvatadas por uma grande quantidade do solvente aprisionado na estrutura tridimensional do polímero, o que confere uma alta mobilidade aos íons presentes no eletrólito. Portanto, sua condutividade iônica é significativamente maior que a dos EPSs. Devido a esse motivo, atualmente, os EPGs dominam o mercado de SCs baseados em eletrólitos sólidos [15, 22]. No entanto, a presença dessa fase líquida também traz o risco de vazamento durante a fabricação do dispositivo [56]. Além disso, dependendo de sua composição, os EPGs podem perder resistência mecânica e apresentarem uma faixa de temperatura operacional estreita, particularmente quando a água é usada como solvente [15]. A baixa resistência mecânica é a principal preocupação, pois significa que o dispositivo é incapaz de suportar a compactação entre os eletrodos, o que pode levar a curtos-circuitos internos, causando problemas de segurança [56].

Várias matrizes poliméricas foram exploradas para a preparação de EPGs, incluindo o poli(vinil álcool) (PVA), poli(ácido acrílico), poli(acrilato de nitrila), poliacrilato de potássio, óxido de polietileno, poli(metilmetacrilato), fluoreto de poli(vinilideno) (PVdF), entre outros [14, 22, 43, 56, 57]. Entre os polímeros citados, o PVA é um dos polímeros mais estudados devido à sua estrutura linear com alta hidrofilicidade, características não tóxicas, boas propriedades para formação de filme e baixo custo [56]. Os SCs construídos a base de PVA são preparados, predominantemente, dissolvendo o polímero em soluções ácidas (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ou básica (KOH) [50].

Recentemente, uma nova estratégia, desenvolvida para aumentar a densidade de energia de SCs sem sacrificar a densidade de potência, vem sendo explorada e consiste na incorporação de espécies ativas redox aos eletrólitos [58]. O aumento da densidade de energia nesse caso é atribuído à contribuição pseudocapacitiva resultante das reações faradaicas de substâncias redox ativas na interface eletrodo/eletrólito [15]. Tal abordagem é muito interessante devido a sua simplicidade, pois não requer a preparação de um material de eletrodo complexo, podendo-se utilizar um eletrodo convencional à base de carbono [59]. Essa vertente vem sendo amplamente estudada desde então e será discutida na sessão subsequente.

#### 1.3.1 Eletrólitos poliméricos redox

O uso de eletrólitos poliméricos desperta interesse devido às limitações práticas dos eletrólitos líquidos, como vazamento, corrosão, flexibilidade reduzida, peso e problemas de empacotamento [51, 60, 61]. No entanto, SCs baseados em eletrólito polimérico possuem algumas desvantagens, como a menor área de contato entre eletrodo/eletrólito, que faz com estes dispositivos exibam menor capacitância do que aqueles com eletrólitos líquidos [53, 61].

Recentemente, estudos vem sendo realizados com o intuito de aumentar a capacitância destes dispositivos a partir da introdução de compostos eletroquimicamente ativos em seu eletrólito [61]. Estes compostos estão diretamente envolvidos na otimização do desempenho dos SCs devido à sua contribuição pseudocapacitiva, referente às reações de transferência de elétrons que ocorrem durante a carga e a descarga do dispositivo [62]. O mecanismo de
armazenamento de carga otimizado pela introdução de um composto redox pode ser explicado resumidamente conforme esquematizado na Figura 10.



Figura 10 – Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento de um sistema de armazenamento auxiliado por um eletrólito redox em contato com um eletrodo de carbono poroso (Figura adaptada de [63].)

Para participar do processo de armazenamento de carga, as espécies redox solvatadas presentes na solução precisam primeiro acessar os poros do eletrodo. No interior do poro irá ocorrer a dessolvatação da espécie e, quando o potencial redox da substância for alcançado, os elétrons serão transferidos para o eletrodo e a espécie em questão será oxidada [23, 48, 64, 65]. A substância oxidada também pode se difundir para o *bulk* do eletrólito ao receber elétrons [40, 62].

Os eletrodos utilizados para a fabricação de SCs redox devem possuir uma elevada condutividade e área superficial, de modo a diminuir a resistência e aumentar a cinética de transferência de carga [54]. Deve-se assegurar também que os compostos ativos sejam devidamente adsorvidos por estes eletrodos, pois o acúmulo de carga faradaica é diretamente proporcional à concentração da espécie na interface eletrodo/eletrólito [66].

A maioria das pesquisas feitas com aditivos redox em eletrólitos poliméricos está focada no desenvolvimento de eletrólitos géis com hospedeiros como PVA, PEO e PVdF [22]. Diversas substâncias tem sido investigadas para atuarem como aditivos em eletrólitos polimérios redox (EPR) como os iodetos (de sódio e potássio) [15] e alguns mediadores orgânicos, tais como o índigo carmim (IC), a hidroquinona (HQ), o brometo de ferro III (FeBr<sub>3</sub>), e o azul de metileno (AM) [39, 61]. Um dos primeiros sistemas para SCs sólidos envolvendo a utilização de substâncias ativas redox foi desenvolvido por Yu *et al.* [67] em 2011. Os autores construíram um SC padrão com eletrólito gel à base de PVA e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e outro com o mesmo eletrólito ao qual foi adicionado iodeto de potássio (KI) como aditivo redox. Foram comparados os valores de capacitância e densidade de energia obtidos para o SC padrão (135,9 F g<sup>-1</sup> e 7,8 Wh kg<sup>-1</sup>, respectivamente) e para aquele construído com KI (236,9 F g<sup>-1</sup> e 15,3 Wh kg<sup>-1</sup>), observando um aumento de 74,3% na capacitância e 96,7% na densidade de energia [67]. Este trabalho foi um dos pioneiros no estudo de SCs baseados em EPR para a obtenção de um dispositivo sólido e representa uma abordagem simples e econômica para aumentar a capacitância específica e a densidade de energia destes dispositivos [40].

Em 2012, os mesmos autores avaliaram o desempenho eletroquímico do mesmo SC sólido, porém utilizando HQ como aditivo redox [68]. Ao comparar a célula de referência (sem aditivo redox) com o SC redox, observaram um aumento no valor da capacitância e na densidade de energia (de 129,3 para 474,3 F g<sup>-1</sup> e 3,6 para 11,3 Wh kg<sup>-1</sup>, respectivamente), obtendo um aumento percentual de 266,8% em capacitância e de 118,6% em densidade de energia [68]. Comparativamente a este estudo, Sentilkumar *et al.* [61] reportaram valores de capacitância aumentando de 425 para 941 F g<sup>-1</sup>, e valores de densidade de energia variando de 9 para 20 Wh Kg<sup>-1</sup>, para um SC construído com PVA e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito gel e outro ao qual foi adicionado HQ no eletrólito [61].

Em 2013, Xu *et al.* [69] reportaram um SC assimétrico de alto desempenho com NTC impregnados com polipirrol como material de eletrodo e um eletrólito gel à base de PVA e  $H_2SO_4$  contendo HQ. Esse dispositivo exibiu uma capacitância específica de 56 F g<sup>-1</sup>, cerca de dez vezes maior que o SC sem o aditivo mencionado [69]. De modo análogo, Zhong *et al.* [70] construíram dois SCs com EPR, o primeiro utilizando HQ e o segundo AM. Compararam os valores de capacitância específica (491,3 e 237,0 F g<sup>-1</sup>) e de densidade de energia (16,3 e 7,3 Wh kg<sup>-1</sup>) para ambos dispositivos, observando um aumento de 253,9% na capacitância para o SC aditivado com HQ e de 170,7% para aquele com AM [70].

Outro exemplo de aplicação prática de EPR é o trabalho de Sun *et al.* [71], onde os autores construíram um dispositivo com eletrodos de CA e EPG à base de PVA e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ao qual foi adicionado o corante alizarina-S. Verificaram que a presença do corante aumentou a capacitância (de 160 para 441 F g<sup>-1</sup>) e a densidade de energia do dispositivo. Simultaneamente, o SC que continha o aditivo redox também apresentou uma elevada condutividade iônica, no valor de 33,3 mS cm<sup>-1</sup>[71].

Analisando o impacto do uso de bromamina ácida como aditivo redox em um EPG à base de PVA e ácido sulfúrico, Feng *et al.* [72] obtiveram uma capacitância de 390 F g<sup>-1</sup>, cinco vezes maior do que a capacitância obtida para a célula padrão, construída sem o aditivo [72]. Seguindo esta linha de pesquisa, os mesmos autores analisaram a capacitância obtida para um SC construído com os eletrodos e eletrólitos citados, porém com ácido-antraquinona-sulfônica como composto redox ativo, obtendo um valor de 448 F g<sup>-1</sup>. Os autores também observaram que foi possível obter uma janela operacional de 0 a 1,4 V para esse sistema, maior que aquela comumente utilizada para eletrólitos em gel (de 0 a até 1,0 V) [73].

Em relação à construção de células birredox (com dois aditivos redox operando simultaneamente), Fan *et al.* [74] desenvolveram um SC, com eletrodos de CA e EPG à base de PVA, contendo os aditivos KI e sulfato de vanadil (VOSO<sub>4</sub>), que alcançou alta capacitância específica (1232,8 F g<sup>-1</sup>) e uma densidade de energia quase oito vezes superior a do SC construído sem os aditivos redox [74]. Recentemente, em 2018, Zhang *et al.* [75] avaliaram um SC assimétrico à base de CA e EPG contendo os aditivos VOSO<sub>4</sub> e molibidato de sódio (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>). A capacitância do dispositivo (543,4 F g<sup>-1</sup>) alcançou um valor quatro vezes maior do que a capacitância obtida pela célula sem atividade redox no eletrólito [75].

Embora os pseudocapacitores com aditivos redox tenham obtido grande avanço em termos de densidade de energia (mantendo sua densidade de potência), outras propriedades foram prejudicadas com o uso desses aditivos redox, tais como a resistência total, a autodescarga e a estabilidade quanto a ciclabilidade das células [76].

Neste contexto, o presente trabalho consiste em desenvolver um SC híbrido baseado em eletrodos de filmes compósitos de nanotubos de carbono/nanofibrilas de celulose e eletrólitos poliméricos géis redox baseados em poli(vinil álcool). A combinação entre estes tipos de eletrodo e eletrólito é estratégica para a obtenção de dispositivos com alta densidade de energia que sejam completamente sólidos, mas também flexíveis, o que não é possível com o emprego de materiais eletródicos convencionais. Para isso, a compatibilidade entre esses componentes deve ser avaliada, bem como sua composição ótima e seu desempenho eletroquímico.

# CAPÍTULO 2 Objetivos

#### 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é desenvolver um SC híbrido, composto por eletrodos de filmes compósitos de nanotubos de carbono/nanofibrilas de celulose e eletrólitos poliméricos géis redox baseados em álcool polivinílico com alta densidade de energia e ciclabilidade.

#### 2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Sintetizar filmes compósitos formados por nanotubos de carbono de paredes duplas e triplas e nanofibrilas de celulose para serem utilizados como eletrodos flexíveis de supercapacitores.
- Caracterizar as propriedades físico-químicas texturais, térmicas, elétricas e mecânicas do filme compósito formado por nanotubos de carbono e nanofibrilas de celulose;
- Otimizar a fração mássica do eletrólito polimérico baseado em álcool polivinílico dissolvido em solução aquosa de ácido sulfúrico a 1 M;
- Realizar estudos de caracterização eletroquímica em célula de três eletrodos para os EPGs contendo os seguintes aditivos redox: azul de metileno, hidroquinona e índigo carmim;
- Construir um supercapacitor híbrido, sólido e flexível, contendo dois aditivos redox distintos associados ao eletrólito gel desenvolvido.
- Realizar o estudo de desempenho eletroquímico do supercapacitor birredox construído em termos de: capacitância específica, densidade de energia e potência, resistência em série equivalente, ciclabilidade, retenção da capacitância e eficiência coulômbica.

## CAPÍTULO 3 Experimental

#### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais

Como material de eletrodo foram utilizados dois tipos de filmes de carbono, sendo o primeiro constituído apenas por nanotubos de carbono (NTC) e o segundo por NTC e nanofibrilas de celulose de *pinnus* (NFC). Os NTC foram obtidos pelo CTNano da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e produzidos por deposição química de vapor (CVD) com grau de pureza de 93%. Este material foi classificado como NTC de paredes duplas e triplas, com diâmetro variando entre 8 e 20 nm e comprimento entre 200 e 250  $\mu$ m [77]. As NFC foram produzidas a partir de polpas kraft de *pinnus* branqueadas e secas, cedidas pela Empresa Klabin S.A (Paraná - Brasil). As polpas kraft de *pinnus* apresentaram comprimento de 1,2 ± 0,5 mm e diâmetro de 26,0 ± 0,5  $\mu$ m. As NFC, por sua vez, foram dispostas em uma dispersão aquosa de concentração 1,5% (m/v), com diâmetro variando entre 14 e 90 nm e comprimento de 200 a 240  $\mu$ m [78].

Para o preparo dos eletrólitos poliméricos géis foi utilizado o polímero poli(vinil álcool) PA (massa molar: 89000 - 98000 g mol<sup>-1</sup>), comercializado pela Sigma-Aldrich, e ácido sulfúrico PA (98%), comercializado pela Química Moderna.

Foram utilizadas ainda três substâncias distintas como aditivos redox: azul de metileno PA, comercializado pela Proquímios; hidroquinona PA, comercializada pela Anidrol – Produtos para Laboratórios; e índigo carmim PA, comercializado pela Dinâmica.

#### 3.2 Síntese dos filmes compósitos

Os filmes compósitos (FCs) utilizados neste trabalho foram sintetizados no CTNano da UFMG, conforme procedimento descrito por Santos *et al.* [66]. A síntese deste material é mostrada na Figura 11 e 13, e descrita em detalhes a seguir.

O filme contendo apenas nanotubos de carbono (FC(NTC) - Figura 11) foi sintetizado a partir da dispersão dos NTC em etileno glicol (1% (p v<sup>-1</sup>)), realizada em ultrassom e seguida da disposição da mistura em papel de filtro, usando aplicador de filme do tipo *doctor blade* para controle de espessura. Após a secagem (1 hora a 100 °C), o filme foi destacado e aquecido a 280 °C por 1 hora para remover o etileno glicol residual [66].



Figura 11 – Representação esquemática do preparo do filme compósito constituído por nanotubos de carbono FC(NTC).

As nanofibrilas de celulose (NFC) foram sintetizadas a partir da oxidação TEMPO (utilizando o reagente N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) das polpas *kraft* de *pinnus* branqueadas e secas, e seguida da desfibrilação mecânica destas polpas, obtendo as NFC em forma de gel. As NFC foram então dipersas em água deionizada na concentração de 1,5 % m/v [78]. A Figura 12 destaca o fluxograma do processo de obtenção das NFC.



Figura 12 – Representação esquemática do fluxograma referente à obtenção das nanofibrilas de celulose de *pinnus*.

O FC contento NTC e as NFC (FC(NTC-NFC) – Figura 13) foi produzido a partir da dispersão dos NTC na dispersão de NFC, na proporção mássica de 1:1 e concentração total (NTC+NFC) de 2% (m/v), usando um homogeneizador Ultra-Turrax (20.000 RPM por 5 min). A mistura resultante foi então espalhada sobre um papel de filtro empregando um aplicador de filme. Em seguida, o filme formado foi transferido para a estufa à temperatura de 100 °C durante uma hora. Depois de parcialmente seco, foi destacado do papel de filtro e reaquecido a 100 °C para remover a água remanescente no material [66].





#### 3.3 Preparo dos Eletrodos

Os eletrodos de FC(NTC) e de FC(NTC-NFC) foram produzidos pelo corte do filme no formato de discos de 13,0 mm de diâmetro e aproximadamente 4 mg de massa total com auxílio de um cortador.

#### 3.4 Preparo dos Eletrólitos

Para a montagem do SC padrão foi utilizado um eletrólito constituído de solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

Para a construção dos SCs sólidos foram empregados EPGs preparados na forma de filmes sob o eletrodo (FC) a partir do método conhecido como "*freeze/thawing*". Tal método consistiu na deposição da solução polimérica sobre o filme carbonáceo, seguida de etapas de congelamento (em geladeira a – 5 °C por 2 horas) e descongelamento (à temperatura ambiente por 1 hora) até completa gelificação do sistema. As soluções poliméricas foram preparadas a partir da dissolução de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 g de PVA em 10 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1 M sob agitação constante e aquecimento a 60°C. A fim de simplificar a descrição das células montadas, foram utilizadas as seguintes abreviações para os eletrólitos construídos: PVA(0,2)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; PVA(0,4)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; PVA(0,6)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e PVA(1,0)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Após a determinação da melhor fração mássica de polímero na solução ácida, elaboraram-se três outros filmes contendo os seguintes aditivos redox: AM (0,07 mol L<sup>-1</sup>), HQ (0,38 mol L<sup>-1</sup>) e IC (0,05 mol L<sup>-1</sup>). As concentrações dos aditivos foram escolhidas de acordo com trabalhos desenvolvidos anteriormente por Roldán *et al.* [65, 79, 80], onde foi testado a máxima dissolução destes compostos em solução de ácido sulfúrico a 1 M.

Os eletrólitos poliméricos redox foram preparados a partir da dissolução de massas apropriadas dos aditivos redox na solução polimérica ácida pré-determinada sob aquecimento de 60 °C e agitação constante até completa dissolução. Os eletrólitos dos SCs redox receberam a seguinte nomenclatura: PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-AM; PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HQ; e PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-IC.

#### 3.5 Montagem dos Supercapacitores e da Célula Padrão

Os SCs construídos neste trabalho foram montados em um suporte de teflon, do tipo Swagelok® e em forma de T, conforme Figura 14.



#### Figura 14 – Suporte de teflon em forma de T para montagem dos supercapacitores.

O SC padrão foi montado em um suporte de teflon em forma de T, conforme o esquema apresentado na Figura 15. Discos de ouro foram utilizados como coletores de corrente em contato direto com um par de eletrodos, dispostos simetricamente um em relação ao outro e separados por membranas de fibras de vidro (Whatman, Reino Unido). Eletrólito líquido foi adicionado em excesso dentro da célula para permitir contato com um terceiro eletrodo utilizado como referência (Ag/AgCl/3,5 M KCl).



### Figura 15 - Representação esquemática da disposição dos componentes no suporte para célula em forma de T utilizado para estudo do SC padrão contendo eletrólito líquido.

Os SCs sólidos foram avaliados a partir de duas configurações principais: *(a) célula completa* – sistema 2/3 eletrodos; e *(b) meia-célula* – sistema de 3 eletrodos. No primeiro caso, os SCs foram montados no suporte para célula, conforme o esquema apresentado na Figura 16. Os eletrodos contendo os EPGs foram arranjados simetricamente, um em relação ao outro, em contato direto com dois discos de ouro e separados por fibras de vidro (Whatman, Reino Unido), estando entre eles um terceiro eletrodo utilizado como pseudo-referência (Ag/Ag<sup>+</sup>).



Figura 16 – Representação esquemática da montagem dos SCs sólidos no suporte de teflon e na configuração célula completa.

No segundo caso, as células eletroquímicas foram montadas em suportes do tipo T em um sistema de três eletrodos, conforme Figura 17, usando o FC como eletrodo de trabalho, disco de ouro como contra eletrodo e um fio de prata como pseudo-referência. Ambos os eletrodos foram separados por uma fibra de vidro (Whatman, Reino Unido) embebida no eletrólito utilizado na confecção do EPG redox estudado.



### Figura 17 – Representação esquemática da montagem dos SCs sólidos no suporte de teflon e na configuração de 3 eletrodos.

Tanto os SCs com eletrólito polimérico (teste de eletrólito) quanto a célula final foram montados na configuração de célula completa. Já os SCs construídos para testar os aditivos redox foram montados conforme a configuração de meia-célula.

#### 3.6 Técnicas de Caracterização dos Filmes Compósitos

#### 3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas utilizando o microscópio eletrônico FEI QUANTA 200 a 5,0 kV, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG, com o intuito de avaliar a morfologia dos filmes carbonáceos. Os FCs estudados foram cortados e colados em *stubs* (suporte para microscopia) com auxílio de uma fita de carbono condutora, sem nenhum procedimento prévio de recobrimento das amostras.

#### 3.6.2 Microscopia óptica (MO)

As medidas de microscopia óptica foram realizadas 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 [81]. As lâminas contendo o material dissociado foram montadas em solução aquosa de glicerina (1:1) e coloridas com 5 gotas de etanol-safranina, para aumentar o contraste.

#### 3.6.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio eletrônico CARL ZEISS EM 912 OMEGA FILTER STEM PEELS com tensão acelerada em 100 kV. Uma gota de suspensão aquosa de NFC diluída a 0,001% em peso foi depositada em grades de cobre (400 mesh) revestidas com resina termoplástica (filme formvar). 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.

#### 3.6.4 Medida do ângulo médio de contato

O ângulo de contato é uma medida quantitativa de molhabilidade ou espalhamento de um líquido por um sólido, capaz de fornecer informações sobre as propriedades de interface do material [82]. Foram realizadas cinco medidas de ângulo de contato para cada FC a partir do método da gota séssil utilizando uma bureta graduada e uma câmera digital. As amostas foram afixadas em placas de petri e gotas de água de 10  $\mu$ L foram gotejadas diretamente sobre os FCs enquanto imagens da gota em contato com a superfície dos filmes eram gravadas. A partir das imagens obtidas, o ângulo de contato foi calculado usando o software ImageJ.

#### 3.6.5 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier das NFC foi realizada no espectrofotômetro Perkin Elmer GX no modo de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros foram coletados em modo de transmissão na faixa espectral de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com 32 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e à 20 °C.

#### 3.6.6 Análise Termogravimétrica

Análises termogravimétricas foram realizadas empregando o equipamento TGA Q5000-IR da TA Instruments para a caracterização térmica dos filmes compósitos estudados. Os materiais foram acondicionados em cadinhos de alumina e aquecidos até 800 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 25 mL min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>.

#### 3.6.7 Ensaios de resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram obtidas em triplicata a partir do método da sonda de 4 pontas [83]. As amostras dos FCs analisados foram cortadas com auxílio de um cortador em formato de disco esférico de 13,0 mm de diâmetro e espessura de 0,078 mm (FC(NTC)) e 0,050 mm (FC(NTC-NFC)), medidas pelo medidor de espessura Mitutoyo Absolute. Utilizando o equipamento Keithley (Estados Unidos), modelo 238 High Current

Source Measure Unit, foram aplicadas correntes de 1, 2, 3, 4 e 5 mA sob as amostras e o potencial registrado foi anotado. Após a linearização dos valores medidos, obteve-se a equação de reta que avalia a variação de potencial medida em Volts, em função da corrente aplicada em Ampère, conforme Equação 5.

onde a é o coeficiente angular da reta linearizada e b é seu coeficiente linear.

A partir do coeficiente angular (*a*) e do fator de correção (*fc*) associado ao formato e ao arranjo da amostra, conforme orientado por Girotto *et al.* [83], calculou-se a resistividade do material, segundo a Equação 6.

onde a resistividade é dada em  $\Omega$  cm e a espessura em cm.

#### 3.6.8 Ensaio mecânico de tração

Os ensaios mecânicos foram realizados utilizando o equipamento universal EMIC, modelo DL1000, equipado com célula de carga de 500 N. As amostras foram preparadas em conformidade com a norma ASTM D638 tipo 4 e tensionadas com uma taxa de deformação de 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Foram realizadas medidas em triplicada de tensão máxima de ruptura em função da deformação do corpo de prova.

#### 3.6.9 Ensaio de adsorção/dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras de FCs foram obtidas a 77 K, utilizando o equipamento Quantachrome Autosorb iQ pertencente ao CTNano da UFMG. Através destas isotermas e utilizando o modelo proposto por Brunauer-Emmette-Teller (BET) obtêm-se a área superficial total (A<sub>BET</sub>) das amostras [84]. O diâmetro médio dos poros bem como seu volume de distribuição foi calculado empregando o método de Barett-Joyner-Halenda (BJH).

#### 3.7 Técnicas de caracterização Eletroquímica dos Supercapacitores

O comportamento eletroquímico dos SCs desenvolvidos neste trabalho foi estudado por voltametria cíclica (VC), cronopotenciometria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) nas configurações de 2/3 e 3 eletrodos e à temperatura ambiente, utilizando o potenciostato VMP3 BIOLOGIC (Estados Unidos).

52

Os ensaios voltamétricos foram realizados nas velocidades de varredura de 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV s<sup>-1</sup>, em uma faixa de potencial variando de 0 a 1,0 V ou 0 a 0,9 V e utilizando um fio de prata como pseudo-referência.

Os testes galvanostáticos foram realizados em diferentes densidades de corrente (0,05 a 1,0 A g<sup>-1</sup>) e na tensão máxima especificada para cada célula. As capacitâncias de célula (Cesp), do eletrodo positivo (C<sub>+</sub>) e do eletrodo negativo (C<sub>-</sub>), foram calculadas a partir da integração da curva de descarga de cada componente citado, conforme equações 7, 8 e 9.

$$C_{esp} = \frac{2i \int V \, dt_{DESCARGA}}{V_{DESCARGA}^2 * (m_+ + m_-)}$$
 Equação 7

$$C_{+} = \frac{2i \int V_{+} dt_{DESCARGA^{+}}}{V_{DESCARGA^{+}}^{2} * m_{+}}$$
 Equação 8

$$C_{-} = \frac{2i \int V_{-} dt_{DESCARGA^{-}}}{V_{DESCARGA^{-}}^{2} m_{-}}$$
 Equação 9

onde *i* é a corrente aplicada,  $m_+$  é a massa ativa do eletrodo positivo,  $m_-$  é a massa ativa do eletrodo negativo,  $V_{DESCARGA}$  é o potencial do início da descarga.

Para avaliação do desempenho eletroquímico dos SCs estudados foi realizado o cálculo da densidade potência ( $P_{esp}$ ) e de energia ( $E_{esp}$ ), bem como da RSE dos dispositivos a partir das equações 10, 11 e 12.

$$E_{esp} = \frac{i \int V \, dt_{DESCARGA}}{(m_+ + m_-)}$$
 Equação 10

$$P_{esp} = \frac{E_{esp}}{\Delta t_{DESCARGA}}$$
 Equação 11

onde  $\Delta t_{DESCARGA}$  é o tempo de descarga.

$$RSE = \frac{V_{MAX, CARGA} - V_{MAX, DESCARGA}}{i}$$
 Equação 12

onde  $V_{MAX, CARGA}$  é o potencial máximo atingido pelo SC na carga e  $V_{MAX, DESCARGA}$  é o potencial máximo atingido na descarga.

Finalmente, a eficiência coulômbica (E), parâmetro utilizado para avaliar a eficiência de consumo de corrente e que está relacionado com a decomposição do eletrodo e/ou do eletrólito devido à presença de curtos-circuitos na célula, pode ser determinada a partir da Equação 13 [76, 85].

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{DESCARGA}}{\Delta t_{CARGA}} x 100\%$$
 Equação 13

onde  $\Delta t_{DESCARGA}$  é o tempo de descarga e  $\Delta t_{CARGA}$  é o tempo de carga.

As medidas de EIE são utilizadas para descrever o comportamento eletroquímico de um SC quando este é submetido a um potencial elétrico alternado em uma ampla faixa de frequência [34] e ainda permitem identificar e quantificar a natureza de cada contribuição resistiva da célula [31]. Tais medidas foram realizadas na configuração de 3 eletrodos, em potencial nulo e na faixa de frequência de 10 mHz a 1 kHz.

### CAPÍTULO 4 Resultados e Discussão

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Caracterização dos Materiais de Eletrodo

Nesta seção os FCs usados no preparo dos eletrodos foram caracterizados por diferentes técnicas e suas propriedades físico-químicas discutidas. A Figura 18 apresenta os filmes resultantes de FC(NTC) e FC(NTC-NFC).



#### Figura 18 – Fotografia dos filmes compósitos. Em (A) FC(NTC), em (B) FC(NTC-NFC).

As fotografias mostram que ambos FCs são materiais flexíveis e finos, possibilitando a construção de dispositivos miniaturizados e com diferentes formatos geométricos. Para avaliar a morfologia dos FCs foram realizadas medidas de MEV em vários pontos do material, de modo que fossem representativas do mesmo, e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 19.



Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura para os filmes compósitos. Em (A) FC(NTC), em (B) FC(NTC-NFC).

Ambos os FCs apresentam feixes de NTC e NFC entrelaçados e dispostos randomicamente ao longo do material. Devido ao mesmo contraste e razões de aspecto similares, não é fácil a diferenciação entre NTC e NFC nas imagens de MEV.

Foram realizadas medidas de MO e MET para avaliar a morfologia das NFC e as imagens obtidas foram apresentadas na Figura 20.



Figura 20 – Imagens de microscopia (A) óptica e (B) eletrônica de transmissão para as nanofibrilas de celulose de *pinnus*.

As imagens obtidas na MO (Figura 20-A) revelam que foi possível obter estruturas com comprimentos variados e inferiores a 210 µm para as NFC. A Figura 20-B revela a presença de fios enovelados de celulose com diâmetros variando entre 14 e 85 nm, confirmando a obtenção de um material em escala nano. Essas medidas corroboram com a dificuldade na diferenciação das estruturas das NFC dos NTC nas imagens de MEV, visto que ambos componentes possuem dimensões na mesma ordem de grandeza (comprimento médio inferior a 250 µm e diâmetro mínimo de 14 nm).

A influência da presença das NFC no FC pode ser verificada inicialmente pelas medidas de ângulo de contato. A Figura 21 apresenta as fotografías de gotas de água sobre os FCs analisados e os respectivos valores do ângulo de contato médio obtidos através das medidas realizadas pelo método da gota séssil.





Figura 21 – Medidas do ângulo de contato médio para os filmes compósitos avaliados. Em (A) FC(NTC) e em (B) FC(NTC-NFC).

Conforme indicado na Figura 21, o ângulo de contato médio do FC(NTC)  $(105 \pm 3^{\circ})$  é maior do que aquele medido para o FC(NTC-NFC)  $(45 \pm 2^{\circ})$ . Essa diferença indica que a presença das NFC provoca um aumento da hidrofilicidade do FC, o que implicará em ganho na molhabilidade do filme com o eletrólito e, consequentemente, na redução da resistência da célula. Além disso, esse resultado é esperado devido a presença de grupos oxigenados na estrutura da celulose.

Com o objetivo de identificar os grupos oxigenados presentes nas NFC, foi realizada a medida de espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em modo de transmissão dos filmes de NFC obtidos por evaporação (Figura 22). Não foi possível realizar as medidas de FTIR sobre o FC(NTC-NFC) devido a completa absorção da radiação pelo filme negro.



Figura 22 – (A) Filme de nanofibrilas de celulose de *pinnus*, (B) espectro de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier entre 4000 e 500 cm<sup>-1</sup> para NFC.

As NFCs são compostas por unidades resultantes da combinação linear de cadeias de celulose em frações amorfas e cristalinas, cujas principais estruturas identificadas no espectro infravermelho são a ligação glicosídica do anel de glicose (C-O-C), responsável pelo pico de vibração em 1160 cm<sup>-1</sup>, e as ligações de hidrogênio intramoleculares, responsáveis pelo pico de vibração em 3335 cm<sup>-1</sup> (Figura 23) [78, 86-88].



Figura 23 – Estrutura de uma molécula de celulose, destacando a ligação glicosídica C-O-C, que registra um pico de vibração em 1160 cm<sup>-1</sup>; e a ligação de hidrogênio intramolecular, responsável pelo pico de vibração em 3335 cm<sup>-1</sup> (Adaptada de [86]).

Ainda referente à molécula de celulose, o pico registrado em 2900 cm<sup>-1</sup> está relacionado ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico da ligação C-H, provavelmente originária de

grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> alifáticos característicos da celulose [88]. Além disso, é observado um pico em 1197 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento vibracional da ligação C-O [87], e outros picos entre 840 e 900 cm<sup>-1</sup>, atribuídos ao alongamento da ligação glicosídica do anel  $\beta$ -1,4-glicopiranose [78].

A presença dos picos de menor intensidade registrados em 1620 cm<sup>-1</sup>, 1371 cm<sup>-1</sup> e 1109 cm<sup>-1</sup> indicam a presença de um baixo teor de lignina na amostra (Figura 24), pois os picos citados são comumente associados ao estiramento C=C-O específicos de grupos guaiacila, siringila e hidroxifenila; à vibração da ligação C-H e às vibrações da ligação C=C dos anéis aromáticos destas estruturas, respectivamente [78].



## Figura 24 – Estrutura espacial da molécula de lignina, com destaque para os grupos aromáticos do tipo guaiacila, siringila e p-hidroxifenila (Adaptada de [86]).

A estabilidade térmica dos FCs também foi avaliada a partir das curvas termogravimétricas. As curvas TG e dTG são apresentadas na Figura 25.



Figura 25 – Curvas TG (A) e DTG (B) para o FC(NTC) e o FC(NTC-NFC).

Para o FC(NTC) tem-se um único evento térmico correspondente à degradação dos NTCs iniciando em torno de 457,2 °C. Perdas de massa obtidas em temperaturas inferiores a esta estão relacionadas à remoção das moléculas de água fisissorvidas na superfície do nanomaterial, totalizando 0,4%, e à eliminação de resíduos remanescentes do solvente utilizado no processo de síntese da fibra de carbono, totalizando 2,4%. Em relação ao FC(NTC-NFC) observa-se a ocorrência de dois eventos principais. O primeiro, situado entre 141,1 e 339,3°C, está associado à degradação das NFC e o segundo evento térmico, registrado entre 339,4 e 600,2°C, corresponde à degradação dos NTC [66]. As perdas de massa que ocorrem em temperaturas inferiores a 120 °C correspondem a perda de água fisissorvida na superfície do nanomaterial compósito, totalizando 3,4%, coerente com a presença de vários grupos oxigenados na superfície do FC(NTC-NFC).

Para avaliar a condutividade elétrica dos filmes estudados, foram realizadas medidas de resistividade elétrica a partir do método 4 pontas. A Figura 26 apresenta o gráfico de potencial *versus* corrente elétrica obtido através destas medidas.



Figura 26 – Gráfico do potencial *vs* corrente elétrica obtido a partir de medidas de resistividade elétrica para o FC(NTC) e o FC(NTC-NFC).

As resistividades elétricas de  $1,4 \pm 0,1 \Omega$  cm e de  $2,4 \pm 0,3 \Omega$  cm foram encontradas para FC(NTC) e FC(NTC-NFC), respectivamente. O aumento da resistividade observado no FC contendo as NFC se deve à presença da celulose na fibra que é um componente não condutor. No entanto, o FC(NTC-NFC) ainda pode ser considerado adequado para aplicação em SCs, visto que a resistividade deste material é menor em comparação com outros materiais de eletrodo típicos, como carvões ativados (3,6  $\Omega$  cm) e carbonos mesoporosos (315,1  $\Omega$  cm) [44].

As propriedades mecânicas do FC(NTC) e do FC(NTC-NFC) também foram comparadas a partir de ensaios de tração. A Figura 27 apresenta as curvas de tensão em função da deformação para ambos os materiais analisados.



Figura 27 - Curvas de tensão versus deformação para o FC(NTC) e o FC(NTC-NFC).

Nota-se que o filme compósitio formado apenas por nanotubos de carbono rompe com uma tensão menor (1,8 MPa) (e suportando uma deformação também menor) em relação ao FC(NTC-NFC) (2,4 MPa). Isso ocorre porque no material formado apenas por NTC as interações existentes entre as redes de nanotubos são do tipo interações de Van der Waals, que são mais fracas que aquelas presentes no material compósito [31, 34]. A inserção das NFC na síntese do FC aumenta a resistência mecânica do filme compósito devido ao estabelecimento de novas interações do tipo dipolo permanente – dipolo induzido entre NTC e NFC [31, 66]. O entrelaçamento das redes nanocelulósicas e dos nanotubos provoca um aumento de 28,9  $\pm$  0,5% na resistência à tração e de 123,3  $\pm$  0,7% em deformação máxima. O módulo de Young obtido para estes materiais foi de 135,6  $\pm$  0,2 MPa para o FC(NTC) e de 79,2  $\pm$  0,1 MPa para o FC(NTC-NFC). Comparativamente, o módulo de Young obtido por Rein *et al.*[89] foi de 11,6 MPa para um filme de NTC de paredes múltiplas; 68,8 MPa para o filme de NTC reforçado com o polímero polipirrol estudado por Xu *et al.* [90]; e de 106 MPa para o filme compósito desenvolvido por Santos *et al.* [66].

A área superficial específica (A<sub>BET</sub>) e a distribuição de tamanho de poros são propriedades estruturais muito importantes para avaliar o desempenho de um material enquanto eletrodo de um SC. Tais propriedades podem ser quantificadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, expostas na Figura 28.



Figura 28 – Propriedades estruturais do FC(NTC) e do FC(NTC-NFC). Em (A) as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, e em (B) a distribuição de poros dos eletrodos.

Considerando as isotermas apresentadas na Figura 28-A, temos que ambos os materiais apresentam isotermas do tipo IV, com baixa interação adsorvente-adsorvato, e a presença do fenômeno histerese típico de materiais carbonosos de baixa área superficial específica [91, 92]. Além disso, a adição de NFC ao FC provocou uma redução na  $A_{BET}$  (calculada por BET) do material, de 142 (FC(NTC)) para 54 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (FC(NTC-NFC)), provavelmente devido ao empacotamento de feixes causados pelas interações mais fortes entre NTC e NFC. As curvas de distribuição de poros dispostas na Figura 28-B mostram ainda que o maior volume de poros destes materais compósitos está entre 2 e 20 nm, de modo que podem ser classificados como sendo majoritariamente mesoporos [66, 77].

Finalmente, apesar das propriedades texturais inferiores (como sua  $A_{BET}$ ) em relação à muitos materiais convencionais empregados na tecnologia de SCs, os FCs sintetizados neste trabalho ainda possuem valores adequados e comparáveis à de outros filmes relatados na literatura [89, 93-98].

### 4.2 Estudo e Caracterização Eletroquímica dos Supercapacitores Construídos com Eletrodos de FC(NTC-NFC) e Eletrólitos Poliméricos Géis à Base de PVA

#### 4.2.1 Célula de referência baseada em eletrólito líquido contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>1 M

Nesta seção foi estudado um supercapacitor de referência utilizando eletrodos de FC (FC(NTC-NFC)) e solução aquosa de ácido sulfúrico (1 M) como eletrólito. Esse dispositivo foi analisado com o intuito de estudar os mecanismos de acúmulo de carga dos eletrodos imersos em um eletrólito líquido convencional (ausência de componente polimérico). A Figura 29 apresenta os voltamogramas cíclicos realizados em diferentes velocidades de varredura para (A) a célula completa, medida em configuração 2/3 eletrodos; e (B) para o eletrodo positivo e (C) para o eletrodo negativo, medidos na configuração 3 eletrodos.



Figura 29 – Voltamogramas cíclicos para a célula construída com FC(NTC-NFC) imerso em 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo (A) célula completa - medida na configuração 2/3 eletrodos; (B) eletrodo positivo e (C) eletrodo negativo, medidos na configuração 3 eletrodos.

As medidas VC para a célula (Figura 29-A) foram realizadas até a tensão de 1,0 V, limitada pela janela de estabilidade eletroquímica da água em pH 0 [34, 39]. Não foram observadas a formação de correntes irreversíveis na tensão máxima de 1,0 V, associadas à degradação do sistema, sendo esta, portanto, definida como a janela de estabilidade da célula.

O SC construído possui um comportamento híbrido, ou seja, apresenta simultaneamente acúmulo de carga capacitivo e faradáico. Células com comportamento puramente capacitivo, associado à dupla camada elétrica, apresentam perfil voltamétrico retangular [26]. A presença de distorções nesse perfil indica a ocorrência de reações de transferência de elétrons ocasionadas pela presença de espécies ou grupos eletroquimicamente ativos no eletrodo ou no eletrólito [30]. Visto que o eletrólito utilizado não possui compostos redox ativos, os picos observados são oriundos de grupos ativos presentes na superfície dos eletrodos. O FC(NTC-NFC) é constituído por redes de NTC entrelaçadas com NFC, de modo que os grupos oxigenados oriundos da celulose estão disponíveis na superfície do material [66]. Estes grupos são capazes de trocar elétrons em meio ácido, conforme explicita as Equações 14 e 15, de modo a gerar pseudocapacitância na célula e esses eventos ficam registrados no voltamograma como pequenas distorções ou picos de corrente [31, 99, 100].

>C-OH-H<sup>+</sup> - 
$$e^- \leftrightarrow >C=O + H_2$$
Equação 14-COOH-H<sup>+</sup> -  $e^- \leftrightarrow -COO + H_2$ Equação 15

É importante ressaltar que os sinais apresentados no voltamograma de célula são complexos, pois são consequência da sobreposição de processos eletroquímicos que ocorrem simultaneamente em ambos eletrodos que compõem o dispositivo [49]. Desse modo, ao realizar medidas de VC na configuração 3 eletrodos (Figura 29-B e 29-C), é possível identificar em qual(is) eletrodo(s) e em qual(is) potencial(is) ocorrem os processos pseudocapacitivos. O voltamograma obtido para o eletrodo positivo (Figura 29-B) revela a ocorrência de reações redox com um potencial formal centrado em +0,25 V *vs.* Ag/AgCl/3,5 M KCl. Este potencial formal é determinado como o ponto médio entre os picos de oxidação e redução observados no voltamograma cíclico [101]. O aumento na diferença dos potenciais ( $\Delta$ E) em que os picos de oxidação e redução são centrados com o aumento da velocidade de varredura (*v*) também pode ser observado, indicando que o processo eletroquímico é *quase-reversível* [101]. Já o voltamograma do eletrodo negativo (Figura 29-C) apresenta um perfil retangular majoritário, indicando que este eletrodo acumula carga de modo puramente capacitivo, através da formação da DCE.

### 4.2.2 Células construídas com eletrólitos poliméricos géis com diferentes frações mássicas de *PVA*

Nessa sessão foram investigados os SCs que empregavam EPGs à base de PVA e FC(NTC-NFC) como eletrodo. O uso dos EPGs associados aos FCs traz como principal benefício tecnológico a possibilidade de construir SCs sólidos e flexíveis, que podem ser miniaturizáveis e montados com diferentes geometrias [14]. Os EPGs desenvolvidos neste trabalho são sistemas ternários contendo PVA, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> onde, quanto maior for a composição polimérica, mais estável e resistente será a célula do ponto de vista mecânico [102]. Por outro lado, isso pode comprometer a capacidade de acúmulo de carga do dispositivo [103]. Logo, é necessário avaliar qual a fração mássica ótima de PVA que garante o máximo desempenho do dispositivo, tendo como base a célula construída com o eletrólito líquido sem o polímero (discutida na seção anterior) como referência. A Figura 30 apresenta os voltamogramas cíclicos, medidos em diferentes velocidades de varredura e obtidos na configuração 2/3 eletrodos, para as células construídas com os seguintes eletrólitos: (A) PVA(0,2)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (B) PVA(0,4)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (C) PVA(0,6)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (D) PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e (E) PVA(1,0)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Figura 30 – Voltamogramas cíclicos medidos na configuração 2/3 eletrodos para as células construídas com eletrodo de FC(NTC-NFC) e os eletrólitos (A) PVA(0,2)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (B) PVA(0,4)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (C) PVA(0,6)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (D) PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e (E) PVA(1,0)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

As células contendo eletrólito polimérico foram medidas no mesmo intervalo de tensão aplicado na célula de referência (de 0 a 1,0 V), uma vez que os EPGs são aquosos e que não foi observada a formação de correntes irreversíveis na tensão máxima de 1,0 V.

Em relação ao voltamograma da célula de referência (Figura 30-A), as curvas VC dos SCs contendo os EPGs alcançam correntes inferiores, indicando menor quantidade de carga acumulada no dispositivo [26]. A quantidade de carga total (Qt) pode ser obtida integrando a área do voltamograma e normalizando pela velocidade de varredura utilizada, de acordo com a Equação 16:

$$Q_t = \frac{\int i(E)dE}{v}$$
 Equação 16

onde i é a corrente em Ampère (A), E é o potencial em Volts (V), e v é a velocidade de varredura em Volts por segundo (V s<sup>-1</sup>).

O valor de Q<sub>t</sub> para a célula de referência, medido a 0,1 V s<sup>-1</sup>, corresponde a 2,6.10<sup>-2</sup> C, enquanto os dispositivos contendo os eletrólitos PVA(0,2)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PVA(0,4)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PVA(0,6)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e PVA(1,0)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acumulam 7,1.10<sup>-3</sup>, 7,2.10<sup>-3</sup>, 1,1.10<sup>-2</sup>, 1,4.10<sup>-2</sup> e 1,0.10<sup>-2</sup> C, respectivamente. Esses resultados se adequam ao esperado, visto que a mobilidade e a acessibilidade dos íons do eletrólito aos poros do eletrodo são limitadas no eletrólito gel em relação ao líquido [22, 49, 104]. Dentre todos os SCs contruídos com os EPGs, aquele contendo PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deve ser destacado como o sistema capaz de acumular maior quantidade de carga com a maior fração polimérica na composição do eletrólito (Figura 31) e será denominado "eletrólito polimérico convencional" a partir deste ponto.



Figura 31 – Gráfico da quantidade de carga (Qt) armazenada na célula *versus* fração mássica de fase polimérica presente no eletrólito.

Deve-se notar ainda que, mesmo em nível de célula (configuração 2/3 eletrodos), os processos faradáicos são mais pronunciados nos sistemas poliméricos. Isso pode ser justificado pela ocorrência de outros processos pseudocapacitivos causados pela incorporação de PVA no eletrólito. A Figura 32 apresenta os voltamogramas cíclicos para os eletrodos da célula construída com eletrodo de FC(NTC-NFC) e o eletrólito polimérico convencional PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo em **(A)** o eletrodo positivo e em **(B)** o eletrodo negativo, medidos em diferentes velocidades de varredura e na configuração 3 eletrodos.



Figura 32 – Voltamogramas cíclicos medidos na configuração 3 eletrodos para (A) o eletrodo positivo e (B) o eletrodo negativo do SC construído com eletrodos de FC(NTC-NFC) e o eletrólito PVA(0,8)-H2SO4.

Diferentemente da célula de referência, o dispositivo contendo o EPG apresenta acúmulo de carga faradáico no eletrodo negativo (Figura 32-B), com potencial formal centrado em -0,25 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>. No eletrodo positivo (Figura 32-A) o sinal redox aparece com o potencial formal centrado em +0,20 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>, similar ao observado na célula padrão (Figura 29-B). Para as demais células contendo eletrólitos com diferentes concentrações de PVA, tem-se o aparecimento dos mesmos processos redox em potenciais similares (ANEXO 1).

A origem dos sinais redox observados no eletrodo negativo está associada a presença de grupos redox presentes na superfície dos FCs que tornam-se ativos na presença do polímero e que interagem sob a superfície do eletrodo, reduzindo a hidrofobicidade e, consequentemente, aumentando a molhabilidade do eletrodo [66]. Com isso, provavelmente a energia de ativação

associada à transferência de carga faradáica destes grupos no eletrodo negativo torna-se menor. Portanto, apesar do eletrólito gel diminuir a acessibilidade dos íons aos poros do eletrodo (confinando os íons na matriz polimérica), o polímero teve um efeito positivo sobre as propriedades de interface do material de carbono. Além disso, o PVA é, reconhecidamente, um polímero anfifílico capaz de interagir não apenas com os grupos apolares presentes no FC(NTC-NFC), como também com os grupos polares, originários das NFC, que possuem um grande número de compostos oxigenados em sua estrutura [57]. Essa condição reforça empiricamente a proposta sugerida.

A interação PVA-FC(NTC-NFC) também justifica o aumento crescente nos valores de Qt com o aumento da fração mássica de polímero até o eletrólito de composição PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Obviamente que o excesso de polímero significa a diminuição da fração aquosa (H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) que está embebida na fração polimérica e é responsável pelo transporte de carga iônica [53]. Portanto, o excesso de fração polimérica torna o sistema mais resistivo e menos capacitivo e isso justifica a diminuição no valor de Qt para a célula contendo o eletrólito PVA(1,0)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,0.10<sup>-2</sup> C) em relação aquela contendo PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,4.10<sup>-2</sup> C).

Os SCs construídos com os EPGs foram estudados por cronopotenciometria cíclica. A Figura 33 apresenta as curvas galvanostáticas, medidas em diferentes densidades de corrente (de 0,1 a 1,0 A g<sup>-1</sup>), para (A) a célula construída com eletrólito líquido e para as células construídas com os eletrólitos poliméricos géis (**B-F**).



Figura 33 – Curvas galvanostáticas medidas em diferentes densidades de corrente, para os SCs contendo FC(NTC-NFC) como eletrodos e os eletrólitos (A) H2SO4(aq), (B)
PVA(0,2)-H2SO4, (C) PVA(0,4)-H2SO4, (D) PVA(0,6)-H2SO4, (E) PVA(0,8)-H2SO4, e (F)
PVA(1,0)-H2SO4.

Note que o perfil da curva de carga e descarga obtido para todos os sistemas é triangular, indicando predominância de acúmulo de carga capacitivo [105, 106]. Entretanto, estas curvas também apresentam *plateaus* em potencias intermediários que estão associados ao acúmulo de carga faradáico [20]. Esses *plateaus* são mais pronunciados na célula contendo o eletrólito polimérico convencional PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 31-E), quando esta atinge a tensão de +0,60 V (etapa de carga) e +0,40 V (etapa de descarga).

Em concordância com os resultados de Q<sub>t</sub>, calculados a partir dos experimentos voltamétricos, deve-se notar que os tempos dos ciclos galvanostáticos das células poliméricas são sempre menores do que aquele observado para a célula de referência, devido à menor capacidade de acúmulo de carga dos sistemas poliméricos [53, 61].

A fim de obter mais informações sobre o desempenho dos SCs no processo de armazenamento de energia, o comportamento de cada eletrodo foi analisado registrando sua evolução potencial durante o ciclo galvanostático em diferentes densidades de corrente e na configuração 3 eletrodos. A Figura 34 apresenta as curvas galvanostáticas para (A) os eletrodos positivo e negativo do SC construído com eletrólito líquido e para os eletrodos das células construídas com EPGs (B-F).



Figura 34 – Curvas galvanostáticas para os eletrodos positivos e negativos dos SCs construídos com os eletrólitos (A) H2SO4(aq), (B) PVA(0,2)-H2SO4, (C) PVA(0,4)-H2SO4, (D) PVA(0,6)-H2SO4, (E) PVA(0,8)-H2SO4, e (F) PVA(1,0)-H2SO4.
Os dispositivos analisados na Figura 34 apresentam perfil triangular, típico de acúmulo de carga capacitivo, com a presença de alguns *plateaus* em potenciais intermediários, indicando a ocorrência de processos faradaicos, o que corrobora com o resultado apresentado na Figura 33, referentes às curvas galvanostáticas a nível de célula. O eletrodo positivo da célula de referência (Figura 34-A) apresenta a formação de um *plateau* em +0,25 V *vs.* Ag/Ag<sup>+</sup> (etapa de descarga), coincidente com os picos redox que aparecem no voltamograma cíclico deste eletrodo (Figura 29-B). Para o eletrodo negativo, há somente a ocorrência do perfil triangular típico, corroborando com a ausência de picos redox em seu voltamograma (Figura 29-C).

Entre as células construídas com eletrólito polimérico, o SC com PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou *plateaus* bem definidos quando a célula atingiu a tensão de +0,25 V (etapa de carga) e +0,20 V (etapa de descarga) para o eletrodo positivo, -0,30 V (etapa de carga) e -0,10 V (etapa de descarga) para o eletrodo negativo (Figura 34-E). Esses potenciais coincidem com processos redox apontados no voltamograma cíclico referente aos eletrodos desta célula (Figura 32-A e 32-B), corroborando com a afirmação de que os *plateaus* observados são oriundos da interação entre o eletrólito polimérico com os grupos ativos na superfície do material de eletrodo (FC).

Em relação à sua construção, os sistemas analisados na Figura 33 seriam praticamente simétricos, pois são constituídos do mesmo material de eletrodo e mesmo eletrólito. No entanto a avaliação detalhada das curvas de carga e descarga a nível de eletrodo (Figura 34) revela que os dispositivos construídos operam assimetricamente, devido as diferentes faixas de potencial de trabalho de cada eletrodo [26]. Enquanto o eletrodo positivo destas células opera na faixa entre +0,1 e +0,5 V ( $\Delta E = +0,4$  V), os eletrodos negativos atuam entre -0,6 e +0,1 V ( $\Delta E = -0,7$ V), em relação ao eletrodo de referência Ag/Ag<sup>+</sup>, demonstrando que a ocorrência dos processos pseudofaradáicos, descritos anteriormente, se dão em diferentes extensões nos eletrodos e em potenciais distintos.

A partir dos resultados obtidos nas análises galvanostáticas foi possível determinar alguns parâmetros eletroquímicos, tais como: a capacitância, a energia e a potência específicas das células. A Figura 35 representa a análise gráfica comparativa destes parâmetros para os SCs estudados.



Figura 35 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas galvanostáticas em diferentes densidades de corrente. Em (A) a capacitância de célula e em (B) o Diagrama de Ragone para o SC de referência e os SCs construídos com eletrólito polimérico.

Para todas as densidades de corrente apresentadas na Figura 35-A o SC de referência é superior em capacitância quando comparado às células com eletrólito polimérico. Isso é justificado devido à baixa área de contato entre eletrodo e eletrólito dos SCs construídos com eletrólito no estado sólido em comparação com a célula de referência, cujo eletrólito está no estado líquido [60]. Como consequência, os eletrólitos géis sofrem de baixa mobilidade e acessibilidade iônica em comparação com os eletrólitos líquidos [40]. Na menor densidade de corrente (0,1 A g<sup>-1</sup>) a célula de referência possui uma capacitância de 1,1 F g<sup>-1</sup>, enquanto que na maior (1,0 A g<sup>-1</sup>) esse valor cai para 0,7 F g<sup>-1</sup>, indicando uma retenção de capacitância de 60,6%. Para os SCs contendo eletrólito polimérico, aquele que obteve o maior valor de capacitância na menor densidade de corrente foi o SC contendo o eletrólito PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com 0,6 F g<sup>-1</sup>. Com o aumento da densidade de corrente para 1,0 A g<sup>-1</sup> esta célula ainda reteve 52,4% da capacitância inicial.

Como resultado da maior capacitância e menor resistência de célula, o SC contendo o eletrólito PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obteve a melhor performance em termos de energia e potências específicas. O Diagrama de Ragone da Figura 35-B resume esses parâmetros para as diferentes densidades de corrente avaliadas. O SC de eletrólito PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou densidade de potência e de energia iguais a 420,5 W kg<sup>-1</sup> e 4,4.10<sup>-2</sup> Wh kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

## 4.3 Avaliação do Desempenho de Diferentes Aditivos Redox no Eletrólito Polimérico Gel PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Nesta sessão foram estudados o mecanismo e o comportamento eletroquímico do FC(NTC-NFC) em contato com o eletrólito polimérico convencional  $PVA(0,8)-H_2SO_4$ , determinado na sessão anterior como sendo o eletrólito polimérico de melhor desempenho, contendo os aditivos redox: azul de metileno (AM), índigo de carmim (IC) e hidroquinona (HQ). A introdução de espécies redox no eletrólito tem como principal objetivo aumentar a capacitância e a densidade de energia de um SC. A Figura 36 apresenta os voltamogramas cíclicos, obtidos na configuração de 3 eletrodos e em diferentes velocidades de varredura, para os sistemas contendo FC(NTC-NFC) como eletrodo de trabalho e os eletrólitos (A) PVA(0,8)- $H_2SO_4$ -AM, (B) PVA(0,8)- $H_2SO_4$ -IC e (C) PVA(0,8)- $H_2SO_4$ -HQ.



Figura 36 - Voltamogramas cíclicos medidos na configuração 3 eletrodos para os sistemas contendo os eletrólitos (A) PVA(0,8)-H2SO4-AM, (B) PVA(0,8)-H2SO4-IC e (C) PVA(0,8)-H2SO4-HQ e FC(NTC-NFC) como eletrodo.

Em todos os voltamogramas são observados sinais redox associados à transferência de elétrons dos aditivos redox adicionados ao eletrólito polimérico. Para a célula contendo AM (Figura 36-A) os eventos faradáicos estão centrados em +0,2 V *vs*. Ag/Ag<sup>+</sup> (reação principal) e em +0,4 V *vs*. Ag/Ag<sup>+</sup>, associados à transferência de dois elétrons conhecida para esse aditivo. Para a célula construída com IC (Figura 36-B), também são observados dois eventos com potenciais formais centrados em -0,01 V *vs*. Ag/Ag<sup>+</sup> (reação principal) e +0,4 V *vs*. Ag/Ag<sup>+</sup>. Finalmente, para o sistema contendo HQ (Figura 36-C), tem-se um sinal redox centrado em +0,1 V *vs*. Ag/Ag<sup>+</sup>. Os sinais redox observados em todos os voltamogramas corroboram com o número de elétrons transferidos nas conhecidas reações de oxirredução de cada composto, representadas na Figura 37.



## Figura 37 – Reações de oxirredução principais para os compostos (A) AM, (B) IC e (C) HQ em meio aquoso ácido (Figura adapatada de [65, 79, 80]).

A fim de compreender o mecanismo de transferência de elétrons dos aditivos redox na interface do FC(NTC-NFC), avaliou-se a dependência da intensidade dos sinais de corrente relativos ao pico mais intenso do voltamograma em relação à velocidade de varredura nas curvas voltamétricas. Processos eletroquímicos reversíveis controlados por difusão são bem ajustados pela equação de Randles-Sevcik que descreve uma relação linear entre a intensidade dos picos de corrente anódico e catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura  $(v^{0,5})$  [101] (Equação 17).

$$i_{\rm p} = 0.446 n FAC^0 \left(\frac{n F v D_{\rm o}}{RT}\right)^{1/2}$$
 Equação 17

onde  $i_p$  se refere à corrente de pico anódica ou catódica (A), *n* ao número de elétrons envolvidos na reação redox; F é a constante de Faraday, dada em 96485 C; A é a área geométrica do eletrodo (cm<sup>2</sup>); C<sub>o</sub> é a concentração do analito no eletrólito (mol cm<sup>-3</sup>); *v* é a velocidade de varredura da medida (V s<sup>-1</sup>), D<sub>o</sub> é coeficiente de difusão do analito oxidado (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>); R é a constante dos gases ideais, dada em 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>; e T é a temperatura (K).

A Figura 38 apresenta as curvas de  $i_p vs. v^{0,5}$  relativas aos sinais anódicos e catódicos de maior intensidade obtidos das curvas VC para as células contendo os diferentes aditivos redox estudados.



Figura 38 – Dependência da corrente de pico anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura para as células construídas com FC(NTC-NFC) como eletrodo e os eletrólitos (A) PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-AM, (B) PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-IC e (C) PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-

A correlação linear encontrada em todas as curvas atesta que a transferência de elétrons oriundos das espécies redox tem controle difusional e que o sistema opera com um regime de difusão semi-infinito [107]. Além disso, sabe-se que em processos eletroquímicos reversíveis a separação entre os potenciais dos picos de redução e oxidação ( $\Delta E$ ) não variam com a velocidade de varredura, bem como a razão  $i_a/i_c$  deve ser, idealmente, igual 1 [101]. Nesse sentido, os processos eletródicos faradáicos oriundos dos aditivos redox na interface dos FCs se desviam da reversibilidade (Tabela 1) e podem ser classificados como *quase-reversíveis* [34].

Tabela 1 – Dados de diferença entre os potenciais de pico ( $\Delta E$ ) e razão entre as correntes

de pico (i<sub>a</sub>/i<sub>c</sub>) em diferentes velocidades de varredura para os sistemas contendo FC(NTC-NFC) como eletrodo e os eletrólitos PVA(0,8)-H2SO4-AM, PVA(0,8)-H2SO4-IC

Velocidade de	PVA(0,8)-		PVA(0,8)-		PVA(0,8)-H2SO4-	
Varredura	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -AM		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -IC		HQ	
V / mV s <sup>-1</sup>	$\Delta E / mV$	i <sub>a</sub> /i <sub>c</sub>	$\Delta E / mV$	i <sub>a</sub> /i <sub>c</sub>	$\Delta E / mV$	i <sub>a</sub> /i <sub>c</sub>
10	0,012	-0,699	0,010	-1,041	0,036	-1,171
20	0,017	-0,754	0,023	-1,011	0,067	-0,901
40	0,027	-0,843	0,025	-1,032	0,103	-0,863
60	0,035	-0,862	0,037	-1,034	0,128	-0,885
80	0,040	-0,931	0,044	-1,044	0,130	-0,901
100	0,042	-0,976	0,055	-1,052	0,162	-0,923

	e	<b>PV</b>	A(	),8)	-H <sub>2</sub> S	O <sub>4</sub> -HC
--	---	-----------	----	------	-------------------	--------------------

A reversibilidade da transferência de elétrons é característica de cada interface eletrodo/eletrólito e está associada, entre outros fatores, às energias de ativação das reações de oxirredução [101]. Analisando os valores obtidos para a  $\Delta E$  dos sistemas poliméricos redox, observa-se que aqueles cujo eletrólito continha os aditivos IC e AM apresentaram valores muito próximos em quase todas as velocidades de varredura, enquanto que o dispositivo contendo HQ se caracterizou como o menos reversível e apresentou os maiores valores de  $\Delta E$ . Além disso, as razões  $i_a/i_c$  dos eletrólitos contendo IC e HQ são superiores às razões entre as correntes de pico daquele com AM em velocidades de varredura mais baixas. Porém, o dispositivo que contém AM é mais reversível em velocidades de varredura mais altas.

Para avaliar o efeito da adição dos aditivos redox sobre a capacidade de acúmulo de carga dos eletrodos foram empregadas medidas de cronopotenciometria cíclica. A Figura 39 apresenta as curvas galvanostáticas, medidas em diferentes densidades de corrente e na configuração 3 eletrodos para os sistemas contendo FC(NTC-NFC) como eletrodo de trabalho em contato com os eletrólitos: (A)  $PVA(0,8)-H_2SO_4-AM$ , (B)  $PVA(0,8)-H_2SO_4-IC$  e (C)  $PVA(0,8-)H_2SO_4-HQ$ .



Figura 39 - Curvas galvanostáticas, medidas na configuração 3 eletrodos e em diferentes densidades de corrente, para as células construídas com FC(NTC-NFC) como eletrodo de trabalho e (A) PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-AM, (B) PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-IC e (C) PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HQ como eletrólitos.

Em todas as curvas são observados desvios no perfil triangular típico dos SCs de DCE devido a presença de espécies redox ativas que contribuem com o armazenamento de carga faradáico [30]. A predominância do mecanismo faradáico durante as etapas de carga e descarga ocorrem na faixa de potencial onde as curvas possuem a menor inclinação (*plateaus*), estando centrada em  $+0,2 e +0,4 V vs. Ag/Ag^+$  (etapa de descarga) para o sistema contendo PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-AM (Figura 39-A) ; -0,001 e  $+0,4 V vs. Ag/Ag^+$  (etapa de descarga) para o sistema contendo PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-IC (Figura 39-B) ; e  $+0,1 V vs. Ag/Ag^+$  (etapa de descarga) para o sistema contendo PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HQ (Figura 39-C).

A adição dos aditivos redox no EPG aumenta significativamente a capacitância específica ( $C_{esp}$ ) dos eletrodos. Enquanto o SC contendo o EPG sem aditivo redox (PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) é capaz de acumular 2,3 F g<sup>-1</sup> em baixa densidade de corrente (0,4 A g<sup>-1</sup>), os sistemas contendo EPR com AM, IC e HQ alcançam 11,9, 6,4 e 17,9 F g<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, operando na maior densidade de corrente avaliada (2,0 A g<sup>-1</sup>) os eletrodos mantêm alta capacidade de acúmulo de carga com valores de C<sub>esp</sub> iguais a 13,7, 5,7 e 16,1 F g<sup>-1</sup> para os sistemas contendo o EP convencional e AM, IC e HQ, respectivamente. A Figura 40 resume os valores de C<sub>esp</sub> em função da densidade de corrente para as três células (Figura 40-A), bem como a eficiência coulômbica nas diferentes densidades de corrente avaliadas (Figura 40-B).



Figura 40 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das medidas galvanostáticas realizadas em diferentes densidades de corrente para os sistemas contendo FC(NTC-NFC) como eletrodo de trabalho e os eletrólitos PVA(0,8)-H2SO4, PVA(0,8)-H2SO4-AM, PVA(0,8)-H2SO4-IC e PVA(0,8)-H2SO4-HQ. Sendo em (A) a capacitância específica, e em (B) a eficiência coulômbica.

A eficiência coulômbica ( $\mathcal{E}$ ) é um parâmetro geralmente relacionado com as perdas de carga que ocorrem em processos que degradam a célula, tais como a decomposição do eletrodo e do eletrólito [30]. Porém, para dispositivos redox, esse parâmetro é afetado também pela irreversibilidade eletroquímica das reações faradáicas [34]. Desse modo, nota-se uma correlação entre os valores de  $\mathcal{E}$  e os resultados expostos na Tabela 1, referentes aos parâmetros de reversibilidade dos sistemas estudados por medidas de VC. A célula mais eficiente na menor densidade de corrente (0,4 A g<sup>-1</sup>) é a que contém AM no eletrólito, alcançando uma  $\mathcal{E}$  de 88,2%. Porém, sua eficiência decresce com o aumento da densidade de corrente, chegando a 81,4% em

2,0 A g<sup>-1</sup>. A célula contendo HQ, apesar de ser menos eficiente em relação ao sistema contendo AM na menor densidade de corrente (39,1%), apresenta um aumento na  $\mathcal{E}$  com o aumento da densidade de corrente (60,4%). Situação similar é observada para a célula contendo IC, cuja  $\mathcal{E}$  a 0,4 A g<sup>-1</sup> é de 70,3%, e aumenta para 75,2% a 2,0 A g<sup>-1</sup>.

O estudo das interfaces eletrodo/eletrólito para cada aditivo redox avaliado nesta seção permitiu eleger os dois melhores compostos para a construção de um SC *birredox*. O IC será utilizado como aditivo redox no eletrólito em contato com o eletrodo negativo da célula devido ao seu potencial formal negativo, enquanto que a HQ será empregada no eletrólito em contato com o eletrodo positivo, devido ao seu potencial formal positivo e à promoção de maior capacitância em relação ao AM.

#### 4.4 Avaliação do Desempenho do SC Birredox Baseado em Eletrólito Polimérico Gel

Nesta sessão foram discutidos os resultados de desempenho do SC birredox construído com o eletrólito e os compostos eletroquimicamente ativos de melhor desempenho, discutidos nas sessões anteriores. Tradicionalmente, tem-se a adição de apenas um aditivo redox no eletrólito do SC que irá operar, majoritariamente, na interface de um eletrodo [108]. Porém, este tipo de aplicação requer a utilização de uma membrana específica, que encarece a construção do dispositivo, e é responsável por limitar a movimentação do composto redox utilizado a apenas um dos eletrodos da célula [80]. Conforme estudado por Roldán *et al.* [80], sem a presença desta membrana, a reação redox ocorrerá em ambos os eletrodos configurando uma auto-descarga.

A utilização de um eletrólito polimérico elimina a necessidade da utilização deste tipo de membrana, pois a movimentação dos aditivos redox está confinada à matriz polimérica associada a cada eletrodo. Assim, o presente trabalho buscou elevar a capacitância específica de ambos eletrodos a partir da incorporação de dois aditivos redox distintos que operassem simultaneamente em cada um dos eletrodos da célula, de modo a construir um SC *birredox*. Para isso, o eletrodo negativo foi posto em contato com o EPG convencional contendo IC, enquanto que o eletrodo positivo foi colocado em contato com o EPG convencional contendo HQ.

A Figura 41-A apresenta o voltamograma do SC birredox construído com eletrodos de FC(NTC-NFC) e eletrólitos PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HQ, em contato com o eletrodo positivo da célula, e PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-IC, em contato com o eletrodo negativo, medido na configuração 2/3 eletrodos e em diferentes velocidades de varredura, enquanto a Figura 41-B mostra a

comparação entre os voltamogramas do SC birredox e da célula contendo o eletrólito polimérico convencional (PVA(0,8)- $H_2SO_4$ ) sem os aditivos na maior velocidade de varredura, a 100 mV s<sup>-1</sup>.



Figura 41 – Voltamograma cíclico, medido na configuração 2/3 eletrodos, para (A) o SC birredox em diferentes velocidades de varredura, e (B) voltamograma comparativo entre a célula contendo o eletrólito PVA(0,8)-H2SO4 e o SC birredox na velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>.

Os eventos registrados no voltamograma apresentado na Figura 41-A são complexos, pois são resultado da sobreposição dos sinais elétricos de oxirredução que ocorrem simultaneamente nos dois eletrodos que compõem a célula [31, 34]. Pode-se afirmar que o perfil visualizado é típico de dispositivos híbridos, cujo armazenamento de carga ocorre através dos mecanismos capacitivo e faradáico [68].

Na Figura 41-B estão sobrepostos os voltamogramas obtidos a 100 mV s<sup>-1</sup> para a célula construída com o eletrólito polimérico convencional e a birredox, permitindo a observação direta do aumento das correntes geradas na célula híbrida em relação à convencional. Como as áreas destes voltamogramas são diretamente proporcionais às capacitâncias dos dispositivos, essas medidas demonstram a maior capacidade de acúmulo de carga do SC birredox. Note que a célula híbrida operou com uma redução de 0,2 V em sua janela de potencial em relação a célula convencional e, mesmo assim, obteve um acúmulo de carga (Q<sub>t</sub>) quase 100 vezes maior à 100 mV s<sup>-1</sup>, sendo de 0,1 C para a célula birredox e 1,4.10<sup>-2</sup> C para o SC convencional.

O comportamento eletroquímico do SC birredox também foi analisado por cronopotenciometria cíclica. A Figura 42-A apresenta as curvas galvanostáticas para a célula birredox construída com eletrodos de FC(NTC-NFC) e eletrólitos PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HQ, em contato com o eletrodo positivo, e PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-IC, em contato com o eletrodo negativo, medidas na configuração de 3 eletrodos e em diferentes densidades de corrente, enquanto a Figura 42-B mostra a comparação entre as curvas de carga e descarga do SC birredox e da célula contendo o eletrólito PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na menor densidade de corrente (0,1 A g<sup>-1</sup>).



Figura 42 - Curvas galvanostáticas, medidas na configuração 3 eletrodos, para (A) a célula birredox em diferentes densidades de corrente, e (B) o SC birredox e a célula contendo o eletrólito polimérico convencional em 0,1 A g<sup>-1.</sup>

As curvas galvanostáticas, a nível de célula, apresentadas na Figura 42-A exibem um perfil típico de dispositivos com comportamento híbrido com variação de tensão não linear, consistente com o voltamograma apresentado na Figura 41-A. Três regiões podem ser facilmente distinguidas durante o processo de carga e descarga da célula birredox: a região I, de armazenamento de carga majoritariamente capacitivo, evidenciando uma mudança de perfil no potencial +0,4 V; a região II, com armazenamento de carga majoritariamente faradaico, apresentando elevada capacitância devido ao desenvolvimento das reações redox.

A Figura 42-B permite visualizar a diferença de perfil entre as curvas de carga e descarga das células convencional e birredox. Enquanto a célula contendo o eletrólito PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresenta um perfil triangular típico de dispositivos com armazenamento de carga capacitivo, a célula birredox difere significativamente com seu mecanismo híbrido.

Consequentemente, tem-se um aumento significativo no tempo de ciclo desta célula, que é até 15 vezes maior do que o tempo de ciclo da célula contendo o eletrólito polimérico sem os aditivos redox na densidade de corrente de  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ .

A fim de obter um maior entendimento dos processos envolvidos no funcionamento da célula birredox durante a carga e a descarga, foram registrados na Figura 43 os perfis galvanostáticos dos eletrodos positivo e negativo e sua capacitância específica, medidos na configuração de três eletrodos e em diferentes densidades de corrente.



Figura 43 – (A) Curvas galvanostáticas medidas em diferentes densidades de corrente e na configuração 3 eletrodos para o SC birredox e (B) a capacitância específica para os eletrodos positivo e negativo do SC birredox em função da densidade de corrente.

A Figura 43-A apresenta o perfil galvanostático de cada eletrodo que compõe o SC birredox e revela que a distribuição de potenciais entre estes eletrodos não é idêntica. Este comportamento é explicado pela diferença de mecanismo de armazenamento de energia entre os eletrodos. Enquanto o eletrodo positivo trabalha em um potencial quase constante, centrado no potencial formal da hidroquinona, com um mecanismo de armazenamento de carga predominantemente faradaico, típico de uma bateria; o eletrodo negativo apresenta uma região I, entre +0,02 e +0,3 V, com armazenamento de carga majoritariamente faradaico; e uma segunda região (região II), entre -0,1 e -0,5 V, com armazenamento de carga majoritariamente carga constitivo.

Estas diferenças refletem no valor de  $C_{esp}$  de cada eletrodo, conforme visualizado na Figura 43–B. O eletrodo positivo é aquele que fornece o maior valor de capacitância neste sistema, fornecendo um valor de 349,2 F g<sup>-1</sup> na menor densidade de corrente (0,1 A g<sup>-1</sup>), e de 193,4 F g<sup>-1</sup> na maior densidade de corrente (1,1 A g<sup>-1</sup>), com uma retenção de capacitância de 55,4%. O eletrodo negativo possui capacitância de 15,1 F g<sup>-1</sup> na menor densidade de corrente e de 12,6 F g<sup>-1</sup> na maior, com uma retenção da capacitância inicial de 83,3%, sendo, portanto, o eletrodo mais eficiente da célula.

A partir das curvas galvanostáticas, a capacitância específica das células contendo o eletrólito polimérico convencional e birredox, bem como sua RSE, potência e energias específicas, foram calculadas e apresentadas na Figura 44.



Figura 44 - Parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas galvanostáticas em diferentes densidades de corrente. Em (A) a capacitância específica, em (B) a RSE, e em (C) o Diagrama de Ragone para o SC contenho o eletrólito PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e birredox.

Conforme apresentado na Figura 44-A, a capacitância específica da célula birredox é superior à do SC contendo o eletrólito polimérico convencional em todas as densidades de corrente devido à sua maior capacidade de acúmulo de carga. Na menor densidade de corrente  $(0,1 \text{ A g}^{-1})$ , a capacitância obtida para a célula birredox é de 7,5 F g<sup>-1</sup>, enquanto que na maior  $(1,1 \text{ A g}^{-1})$  esse valor reduz para 5,9 F g<sup>-1</sup>, apresentando uma retenção de capacitância de 80,2%. Em contrapartida, a célula contendo o eletrólito polimérico convencional possui uma capacitância de 0,5 e de 0,3 F g<sup>-1</sup> na menor e na maior densidade de corrente, respectivamente. Desse modo, o SC sem aditivos redox no eletrólito retém até 66,1% de sua capacitância inicial, sendo, portanto, menos eficiente do que a célula birredox.

A Figura 44-B apresenta a RSE das células estudadas na maior densidade de corrente  $(1,1 \text{ A g}^{-1})$ , onde é possível observar que o SC contendo o eletrólito polimérico convencional apresenta RSE superior à do SC birredox (2,2  $\Omega$  e 0,1  $\Omega$ , respectivamente). A adição de compostos redox no eletrólito polimérico provocou a redução da RSE devido à modificação da superfície do eletrodo, o que pode ter causado a consequente redução na resistência de contato eletrodo/eletrólito [60, 61, 68, 102].

Um maior valor de capacitância combinado com uma menor RSE implicam em maiores valores de energia e potência específicas para o SC birredox, de 0,7 Wh kg<sup>-1</sup> e 360,2 W kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a célula contendo o eletrólito sem aditivos redox, obteve-se os valores de 4,4.10<sup>-2</sup> Wh kg<sup>-1</sup> de energia e 420,5 W kg<sup>-1</sup> de potência, implicando em um aumento de 12,5 vezes no valor de energia e uma perda de apenas 14,4% em potência. O Diagrama de Ragone da Figura 44-C mostra que o SC birredox é muito superior ao SC contendo o eletrólito polimérico convencional em todas as densidades de corrente analisadas. Este resultado, favorecido pela presença de compostos redox no eletrólito, alcança o objetivo principal da construção de SCs na atualidade, que é aumentar a densidade de energia destes dispositivos, mantendo sua densidade de potência.

Além disso, deve-se enfatizar que as características do supercapacitor birredox desenvolvido neste trabalho atendem as demandas de sistemas portáteis eletrônicos, tais como computadores de mesa, *notebooks* [45], calculadoras programáveis, câmeras digitais e celulares [114]. Esses sistemas exigem dispositivos de armazenamento de energia com densidades de energia entre 0,3 e 1,1 Wh kg<sup>-1</sup> [30].

É importante destacar que os valores de potência específica obtidos neste trabalho são comparáveis ou até superiores à outros SCs birredox relatados na literatura, como por exemplo no trabalho descrito por Xu *et al.* [69], no qual os autores construíram um SC à base de NTC e

polipirrol como eletrodos e EPR à base de PVA, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HQ, que alcançou uma potência específica de 368,0 W kg<sup>-1</sup>. Outro exemplo, é o SC birredox desenvolvido por Chen e Lin [109], com eletrodos de CA, eletrólito líquido à base de ácido sulfúrico e p-fenileno-diamina e HQ como aditivos redox, que obteve uma potência específica de 150,0 W kg<sup>-1</sup>. Valores semelhantes foram obtidos nos trabalhos de Fan *et al.* [75] e Tian *et al.* [110].

A EIE é uma técnica utilizada para a avaliação das resistências associadas aos componentes de uma célula eletroquímica. Os valores de impedância obtidos para as células contendo o eletrólito PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, medidos na configuração de 3 eletrodos e na faixa de frequência de 10 mHz a 1 kHz, foram organizados nos Diagramas de Nyquist destacados na Figura 45.



Figura 45 – Diagramas de Nyquist para (A) os SCs contendo o eletrólito PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e birredox em todo intervalo de frequência analisado; e em (B) ambas as células com destaque na região de alta frequência.

O primeiro ponto dos diagramas de Nyquist expostos na Figura 45, onde  $-Z_{imag} = 0$ , fornece o valor de de R<sub>1</sub> para os SCs estudados. R<sub>1</sub> representa a resistência interna da célula e este valor corresponde ao somatório entre a resistência iônica do eletrólito, a resistência intrínseca do material do eletrodo e a resistência de contato entre eletrodo e eletrólito [34]. O diâmetro (D<sub>1</sub>) do semicírculo representa a resistência associada à transferência de carga no dispositivo, enquanto que o ângulo referente à inclinação da linha reta, que aparece na região de baixas frequências, está associado ao armazenamento de carga capacitiva no SC, à baixa resistência nos processos difusionais de formação da DCE e à homogeneidade na estrutura porosa dos eletrodos presentes no SC [30]. Os valores obtidos para estes parâmetros relacionados às células contendo o eletrólito polimérico convencional e birredox foram destacados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Parâmetros de impedância ajustados com base nos diagramas de Nyquist para o SC birredox e para o SC contendo o eletrólito polimérico convencional PVA(0,8)-

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Célula	$R_1 / \Omega$	$D_1 / \Omega$	θ/°
Birredox	0,6	0,5	59,2
Convencional	1,3	0,7	82,8

Observa-se que os valores de  $R_1$  e  $D_1$  obtidos para o SC birredox (0,6 e 0,5  $\Omega$ , respectivamente) são menores do que os valores obtidos para o SC convencional (1,3 e 0,7  $\Omega$ , respectivamente). A redução no valor de resistência interna da célula está associada à presença das espécies eletroquimicamente ativas no dispositivo birredox que são responsáveis por diminuir a resistência de contato entre eletrodo/eletrólito [60]. Essa redução na resistência também facilita a transferência de carga na célula e justifica o menor valor de D<sub>1</sub> para o SC birredox [31, 111].

Com o maior acúmulo de carga faradáico, o SC birredox apresenta maior desvio do comportamento capacitivo majoritário e, consequentemente, menor valor de  $\Theta$  (59,2°) em relação à célula convencional (82,8°).

O desempenho em ciclabilidade e a eficiência coulômbica são parâmetros muito importantes para a aplicação prática de um dispositivo redox. Ambos estão diretamente associados à análise da vida útil e aos eventos de degradação da célula [30]. Desse modo, o SC birredox construído foi avaliado quanto à retenção da capacitância e da eficiência coulômbica (E) ao longo de 5 mil ciclos de carga e descarga em uma alta densidade de corrente (1,1 A g<sup>-1</sup>). A Figura 46 apresenta a evolução dos valores de capacitância e de E do SC birredox em função do número de ciclos galvanostáticos realizados.



Figura 46 – Capacitância e eficiência coulômbica para o SC birredox ao longo da ciclagem galvanostática.

A Figura 46 mostra que os valores de capacitância e de eficiência coulômbica para o SC birredox reduzem gradualmente com o aumento do número de ciclos de carga e descarga realizados. Em 2000 ciclos, a retenção da capacitância da célula foi de 81,1% e este valor reduziu para 73,2% ao completar 5000 ciclos galvanostáticos. A perda de capacitância observada está relacionada com a degradação dos aditivos redox na célula [26, 108]. Os produtos de decomposição formados na interface eletrodo/eletrólito podem ainda bloquear parcialmente os poros do eletrodo e alterar as características de armazenamento capacitivo do dispositivo [34, 39]. A presença de espécies redox em um SC leva à redução de sua eficiência coulômbica, devido a ocorrência de reações irreversíveis no eletrólito [31, 32, 112, 113]. A £ da célula birredox se manteve em torno de 97,2% para os primeiros 2000 ciclos, reduzindo para 86,1% em 5000 ciclos.

Os valores de retenção de capacitância obtidos para a célula birredox durante a ciclagem são comparáveis com os resultados relatados em outros trabalhos, como por exemplo no estudo realizado por Fan *et al.* [74] em um SC birredox, com eletrodos de CA e eletrólito polimérico gel redox à base de PVA, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KI e VOSO<sub>4</sub>. Estes autores obtiveram uma retenção de 87,0% da capacitância em 3000 ciclos de carga e descarga galvanostáticos [74]. Os mesmos autores, avaliaram a ciclabilidade do mesmo SC, trocando apenas uma das espécies redox (KI) por Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, obtendo uma retenção de 85,9% da capacitância após 3000 ciclos [75]. Por outro

lado, as células birredox desenvolvidas por Zhang *et al.* [108] e Chen e Li [109] obtiveram retenção de capacitância de 86,8% a 5000 ciclos e 78,8% em 2000 ciclos, respectivamente. Portanto, a retenção de energia do SC birredox avaliado neste trabalho está entre os melhores valores relatados na literatura para SC sólidos e redox.

# CAPÍTULO 5 Conclusão

### 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi sintetizado um filme compósito formado por nanotubos de carbono e nanofibrilas de celulose de *pinnus* para ser utilizado como material de eletrodo na construção de um SC sólido e flexível. O filme compósito apresentou excelentes propriedades físicoquímicas, como baixa resistividade elétrica  $(2,4 \pm 0,3 \Omega \text{ cm})$  e alta resistência mecânica, quando comparado ao filme compósito sem as nanofibrilas de celulose.

Foi desenvolvido um eletrólito polimérico em gel à base de álcool polivinílico, ao qual foram adicionados os compostos redox índigo carmim, azul de metileno e hidroquinona. As células supercapacitivas construídas associando este eletrólito gel ao filme compósito apresentaram um aumento de até 7,8 vezes no valor de capacitância específica em relação à célula contendo o eletrólito polimérico sem o aditivo redox.

Por fim, foi possível construir uma célula birredox totalmente sólida e flexível a partir da combinação dos eletrodos de FC(NTC-NFC), o eletrólito polimérico gel PVA(0,8)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e os aditivos redox hidroquinona e índigo carmim. Este dispositivo apresentou uma capacitância de 7,5 F g<sup>-1</sup> (a 0,1 A g<sup>-1</sup>), cerca de 14,9 vezes maior do que a célula contendo o eletrólito polimérico covencional. Além disso, obteve um acréscimo de 9,4 vezes na energia específica do dispositivo (0,7 Wh kg<sup>-1</sup>) a 0,1 A g<sup>-1</sup>. A célula descrita ainda se destaca mediante outros dispositivos birredox relatados na literatura quanto ao seu desempenho em ciclabilidade, alcançando valores de retenção de capacitância de até 81,1% para os primeiros 2000 ciclos galvanostáticos, medidos na densidade de corrente de 1,1 A g<sup>-1</sup>.

Desse modo, foi possível obter eletrodos e eletrólitos finos e flexíveis, que podem ser empregados na confecção de células sólidas em diferentes montagens e com excelente desempenho eletroquímico.

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BP. Statiscal Review of World Energy, Londres, 2020.

[2] FGV- Fundação Getúlio Vargas. Boletim de Conjuntura do Setor Energético, in: Energia- Brasil, 2020.

[3] IEA - International Energy Agency. Energy Technology Perspectives, in: Energy, IEA - Paris, 2020.

[4] EMBRAPA. Energia Limpa e Acessível - Contribuições da EMBRAPA, in: Energia - Brasil, 2018.[5] F. Energia, Boletim de Cojuntura do Setor Energético, in: Energia - Brasil, 2019.

[6] P.H. Yang, P. Sun, W.J. Mai, Electrochromic energy storage devices, Materials Today, 19 (2016) 394-402.

[7] S.G. Anton, A.E.A. Nucu, The effect of financial development on renewable energy consumption. A panel data approach, Renewable Energy, 147 (2020) 330-338.

[8] C.K. Das, O. Bass, G. Kothapalli, T.S. Mahmoud, D. Habibi, Overview of energy storage systems in distribution networks: Placement, sizing, operation, and power quality, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 91 (2018) 1205-1230.

[9] P.J. Grbovic, Ultra-capacitors in Power Conversion Systems - Applications, Analysis and Design from Theory to Practice, Wiley, Germany, 2014.

[10] T.L.F. Brito, T. Islam, M. Stettler, D. Mouette, N. Meade, E.M. Santos, Transitions between technological generations of alternative fuel vehicles in Brazil, Energy Policy, 134 (2019).

[11] A. Burke, Z. Liu, H. Zhao, Present and Future Applications of Supercapacitors in Electric and Hybrid Vehicles, 2014.

[12] S. Alipoori, S. Mazinani, S.H. Aboutalebi, F. Sharif, Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges, Journal of Energy Storage, 27 (2020) 101072.

[13] M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, Chemical Reviews, 104 (2004) 4245-4270.

[14] A. Muzaffar, M.B. Ahamed, K. Deshmukh, J. Thirumalai, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 101 (2019) 123-145.

[15] C. Zhong, D. Yida, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, Chemical Society reviews, 44 (2015) 7431-7920.

[16] A.M.S. Vladimir S. Bagostky, Yurij M. Volfkovich, Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors, First Edition ed., John Wiley & Sons Ltd2015.

[17] F. Ali, X. Liu, X. Yang, J. Xu, T. Schenk, J. M€uller, U. Schroeder, F. Cao, X. Dong, Silicon-doped hafnium oxide anti-ferroelectric thin films for energy storage, Journal of Applied Physics, 122 (2017).

[18] P. Sharma, T.S. Bhatti, A review on electrochemical double-layer capacitors, Energy Conversion and Management, 51 (2010) 2901-2912.

[19] I.N. Levine, Físico-Química, 6<sup>a</sup> edição, LTC, São Paulo, 2012.

[20] V.C. Aiping Yu, Jiujun Zhang, Eletrochemical Supercapacitor for Energy Storage and Delivery -Fundamentals and Applications, CRC Press, London, 2013.

[21] G.F. Ma, J.J. Li, K.J. Sun, H. Peng, J.J. Mu, Z.Q. Lei, High performance solid-state supercapacitor with PVA-KOH- K-3 Fe(CN)(6) gel polymer as electrolyte and separator, Journal of Power Sources, 256 (2014) 281-287.

[22] K.S. Ngai, S. Ramesh, K. Ramesh, J.C. Juan, A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications, Ionics, 22 (2016) 1259-1279.

[23] N. Chouhan, R.-S. Liu, Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion, 2011, pp. 23-44.

[24] P.G. Bruce, Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries, Solid State Ionics, 179 (2008) 752-760.

[25] D. Linden, Linden's Handbook of Batteries, Fourth edition ed., McGraw-Hill Companies, United States, 2011.

[26] D.P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries, Chemical Society Reviews, 44 (2015) 1777-1790.

[27] O. Gröger, H. Gasteiger, P. Suchsland, Review - Electromobility: Batteries or Fuel Cells?, Journal of The Electrochemical Society, 162 (2015) A2605-A2622.

[28] O. Krishan, S. Suhag, An updated review of energy storage systems: Classification and applications in distributed generation power systems incorporating renewable energy resources, International Journal of Energy Research, 43 (2019) 6171-6210.

[29] C. Liu, F. Li, L.-P. Ma, H.-M. Cheng, Advanced Materials for Energy Storage, Journal of Advanced Materials, v. 22 (2010).

[30] E.F. François Beguin, Supercapacitors - Materials, Systems and Applications, Wiley-VCH, Germany, 2013.

[31] B.E. Conway, Eletrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technologics Applications, Kluwer Academic, New York, USA, 1999.

[32] C.M. Brett; A.M. Brett, Electrochemistry - Principles, Methods and Applications, Oxford university Press, New york, 1994.

[33] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58 (2016) 1189-1206.

[34] E. Frackowiak, F. Beguin, Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors, Carbon, 39 (2001) 937-950.

[35] Z.H. Li, K. Xu, Y.S. Pan, Recent development of Supercapacitor Electrode Based on Carbon Materials, Nanotechnology Reviews, 8 (2019) 35-49.

[36] A. Afir, S.M.H. Rahman, A.T. Azad, J. Zaini, M.A. Islan, A. Azad, Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage - A review, Journal of Energy Storage, 25 (2019).

[37] L. Li, Z. Lou, D. Chen, K. Jiang, W. Han, G. Shen, Recent Advances in Flexible/Stretchable Supercapacitors for Wearable Electronics, Small, 14 (2017) 1702829.

[38] X. Zhao, L. Mao, Q. Cheng, J. Li, F. Liao, G. Yang, L. Xie, C. Zhao, L. Chen, Two-dimensional Spinel Structured Co-based Materials for High Performance Supercapacitors: A Critical Review, Chemical Engineering Journal, 387 (2020) 124081.

[39] F. Beguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors, Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.), v. 26 (2014).

[40] S.T. Senthilkumar, R.K. Selvan, J.S. Melo, Redox additive/active electrolytes: a novel approach to enhance the performance of supercapacitors, Journal of Materials Chemistry, v. 1 (2013) 12386-12394.

[41] A. Berrueta, A. Ursua, I. San Martin, A. Eftekhari, P. Sanchis, Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends, IEEE Access, v. 7 (2019) 50869-50896.

[42] P. Simon, T. Brousse, F. Favier, Supercapacitors based on carbon or pseudocapacitive materials, 2017.

[43] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, R. Jose, Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review, Nanoscale Advances, v. 1 (2019) 3807-3835.

[44] M. Santos, G. Silva, R. Santamaría, P. Ortega, R. Lavall, Discussion on Operational Voltage and Efficiencies of Ionic-Liquid-Based Electrochemical Capacitors, The Journal of Physical Chemistry C, 123 (2019).

[45] P. Sharma, V. Kumar, Current Technology of Supercapacitors: A Review, Journal of Electronic Materials, v. 49 (2020) 3520-3532.

[46] F. Yu, T. Huang, P.P. Zhang, Y.P. Tao, F.Z. Cui, Q.J. Xie, S.Z. Yao, F.X. Wang, Design and synthesis of electrode materials with both battery-type and capacitive charge storage, Energy Storage Materials, v. 22 (2019) 235-255.

[47] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology, Physical Chemistry Chemical Physics, v. 17 (2015) 1084-1092.

[48] K. Naoi, S. Ishimoto, J.-i. Miyamoto, W. Naoi, Second generation 'nanohybrid supercapacitor': Evolution of capacitive energy storage devices, Energy Environ. Sci., v. 5 (2012) 9363-9373.

[49] L. Yu, G.Z. Chen, Redox electrode materials for supercapatteries, Journal of Power Sources, v. 326 (2016) 604-612.

[50] H. Gao, K. Lian, Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review, RSC Advances, v. 4 (2014) 33091-33113.

[51] R.C. Agrawal, G.P. Pandey, Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview, Journal of Physics D: Applied Physics, v. 41 (2008) 223001.

[52] S.B. Aziz, T.J. Woo, M.F.Z. Kadir, H.M. Ahmed, A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, v. 3 (2018) 1-17.

[53] D.T. Hallinan, N.P. Balsara, Polymer Electrolytes, Annual Review of Materials Research, v. 43 (2013) 503-525.

[54] L. Zhang, S. Yang, J. Chang, D. Zhao, J. Wang, C. Yang, B. Cao, A Review of Redox Electrolytes for Supercapacitors, Frontiers in Chemistry, 8v. (2020) 413.

[55] C.S.D. Santos, Polymer Electrolytes - Fundamentals and Applications, Woodhead Publishing Limited, U.S.A, 2010.

[56] J. B. Ashraf; V.S. Pradeep, J. Sankaran, Solid-state supercapacitor with impressive performance characteristics, assembled using redox-mediated gel polymer electrolyte, Journal of Solid State Electrochemistry, (2019) 1-11.

[57] H. Nazarpour Fard, G. behzadi pour, M. Sarvi, P. Esmaili, PVA-based supercapacitors, Ionics, 25 (2019).

[58] L.-Q. Fan, Q.-M. Tu, C.-L. Geng, J.-L. Huang, Y. Gu, J.-M. Lin, Y.-F. Huang, J.-H. Wu, High energy density and low self-discharge of a quasi-solid-state supercapacitor with carbon nanotubes incorporated redox-active ionic liquid-based gel polymer electrolyte, Electrochimica Acta, 331 (2020) 135425.

[59] P.K. Panda, A. Grigoriev, Y.K. Mishra, R. Ahuja, Progress in supercapacitors: roles of two dimensional nanotubular materials, Nanoscale Advances, v. 2 (2020) 70-108.

[60] N.A. Choudhury, S. Sampath, A.K. Shukla, Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: an overview, Energy & Environmental Science, v. 2 (2009) 55-67.

[61] S.T. Senthilkumar, R.K. Selvan, N. Ponpandian, J.S. Melo, Redox additive aqueous polymer gel electrolyte for an electric double layer capacitor, RSC Advances, v. 2 (2012) 8937-8940.

[62] B. Akinwolemiwa, C. Peng, G.Z. Chen, Redox Electrolytes in Supercapacitors, Journal of The Electrochemical Society, v. 162 (2015) A5054-A5059.

[63] 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, Progress in Materials Science, 101 (2019) 46-89.

[64] M. Tachibana, Y. Tsukada, T. Ohishi, H. Yamagishi, M. Murakami, New High Capacity Electric Energy Storage Device with an Electrolyte that Contains a Conducting Polymer, KOBUNSHI RONBUNSHU, 66 (2009) 259-265.

[65] S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors, Electrochimica Acta, 56 (2011) 3401-3405.

[66] 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, Electrochimica Acta, 349 (2020) 136241.

[67] H. Yu, J. Wu, L. Fan, K. Xu, X. Zhong, Y. Lin, J. Lin, Improvement of the performance for quasisolid-state supercapacitor by using PVA–KOH–KI polymer gel electrolyte, Electrochimica Acta, 56 (2011) 6881-6886.

[68] H. Yu, J. Wu, L. Fan, Y. Lin, K. Xu, Z. Tang, C. Cheng, S. Tang, J. Lin, M. Huang, Z. Lan, A novel redox-mediated gel polymer electrolyte for high-performance supercapacitor, Journal of Power Sources, 198 (2012) 402-407.

[69] R. Xu, F. Guo, X. Cui, L. Zhang, K. Wang, J. Wei, High performance carbon nanotube based fibershaped supercapacitors using redox additives of polypyrrole and hydroquinone, Journal of Materials Chemistry A, 3 (2015) 22353-22360.

[70] J. Zhong, L.-Q. Fan, X. Wu, J.-H. Wu, G.-J. Liu, J.-M. Lin, M.-L. Huang, Y.-L. Wei, Improved energy density of quasi-solid-state supercapacitors using sandwich-type redox-active gel polymer electrolytes, Electrochimica Acta, 166 (2015).

[71] K. Sun, F. Ran, G. Zhao, Y. Zhu, Y. Zheng, M. Ma, X. Zheng, G. Ma, Z. Lei, High energy density of quasi-solid-state supercapacitor based on redox-mediated gel polymer electrolyte, RSC Advances, 6 (2016) 55225-55232.

[72] E. Feng, G. Ma, k. sun, F. Ran, H. Peng, Z. Lei, Superior performance of active electrolyte enhanced supercapacitor based on toughened porous network gel polymer, New J. Chem., 41 (2016).

[73] E. Feng, G. Ma, k. sun, Q. Yang, H. Peng, Z. Lei, Toughened redox-active hydrogel as flexible electrolyte and separator applying supercapacitors with superior performance, RSC Adv., 6 (2016).

[74] L.-Q. Fan, J. Zhong, J.-H. Wu, J.-M. Lin, Y.-F. Huang, Improving the energy density of quasisolid-state electric double-layer capacitors by introducing redox additives into gel polymer electrolytes, Journal of Materials Chemistry A, 2 (2014) 9011-9014.

[75] L.-Q. Fan, J. Zhong, C.-Y. Zhang, J.-H. Wu, Y.-L. Wei, Improving the energy density of quasisolid-state supercapacitors by assembling two redox-active gel electrolytes, International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016) 5725-5732.

[76] P. Ortega, F. Paula, M. Castro, I. Binatti, Z. Arias, C. Blanco, R. Santamaria, R. Lavall, Mechanism and Stability of a Redox Supercapacitor Based on Methylene Blue: Effects of Degradation of the Redox Shuttle, ACS Applied Energy Materials, 1 (2018).

[77] 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, 133 (2018) 53-61.

[78] V. Sá, M. Junior, A. Fonseca, G. Glenn, J. Moulin, S. Panthapulakkal, M. Sain, D. Wood, T. Williams, L. Torres, G.H.D. Tonoli, Cellulose Sheets Made From Micro/Nanofibrillated Fibers Of Bamboo, Jute And Eucalyptus Cellulose Pulps, Cellulose Chemistry and Technology, v. 53 (2019) 291-305.

[79] S. Roldán, C. Blanco, M. Ferreira, R. Menéndez, R. Santamaría, Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes, Angewandte Chemie (International ed. in English), 50 (2011) 1699-1701.

[80] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte, Electrochimica Acta, 83 (2012) 241-246.

[81] G.P. Berlyn, J.P. Miksche, J.E. Sass, Botanical microtechnique and cytochemistry, Iowa State University Press, Ames, Iowa, 1976.

[82] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial, Advanced Materials, 14 (2002) 1857-1860.

[83] E.M. Santos, Medidas de Resistividade Elétrica em DC sólidos: como efetuá-las corretamente, Química Nova, 25 (2002).

[84] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, 2006.

[85] P. Ortega, G. Santos Junior, L. Montoro, G. Silva, C. Blanco, R. Santamaria, R. Lavall, LiFePO4/Mesoporous Carbon Hybrid Supercapacitor Based on LiTFSI/Imidazolium Ionic Liquid Electrolyte, The Journal of Physical Chemistry C, 122 (2018).

[86] L. Salmén, E. Bergström, Cellulose structural arrangement in relation to spectral changes in tensile loading FTIR, Cellulose, 16 (2009) 975-982.

[87] M. Junior, F. 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) 1-27.

[88] M. Junior, L. Silva, P. Claro, R. Sanfelice, J. Oliveira, J.C. Ugucioni, D. Correa, G.H.D. Tonoli, Cellulose nanofibrils modification with polyaniline aiming at enhancing electrical properties for application in flexible electronics, Cellulose Chemistry and Technology, 53 (2019) 775-786.

[89] M.D. Rein, O. Breuer, H.D. Wagner, Sensors and sensitivity: Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices, Composites Science and Technology, 71 (2011) 373-381.

[90] W. Xu, Y. Chen, H. Zhan, J.N. Wang, High-Strength Carbon Nanotube Film from Improving Alignment and Densification, Nano Letters, 16 (2016) 946-952.

[91] K. Sing, F. Rouquerol, J. Rouquerol, P. Llewellyn, Assessment of Mesoporosity, Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition, (2013) 269-302.

[92] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 87 (2015).

[93] D. Wang, P. Song, C. Liu, W. Wu, S. Fan, Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes, Nanotechnology, 19 (2008) 075609.

[94] J. Zhang, D. Jiang, H.-X. Peng, A pressurized filtration technique for fabricating carbon nanotube buckypaper: Structure, mechanical and conductive properties, Microporous and Mesoporous Materials, 184 (2014) 127-133.

[95] R. Susantyoko, Z. Karam, S. Alkhoori, I. Mustafa, C.-H. Wu, S. Almheiri, Surface-engineered tape casting fabrication technique toward the commercialisation of freestanding carbon nanotube sheets, J. Mater. Chem. A, 5 (2017).

[96] Z. Karam, R. Susantyoko, A. Alhammadi, I. Mustafa, C.-H. Wu, S. Almheiri, Development of Surface-Engineered Tape-Casting Method for Fabricating Freestanding Carbon Nanotube Sheets Containing Fe2O3 Nanoparticles for Flexible Batteries, Advanced Engineering Materials, (2018).

[97] R.A. Susantyoko, T.S. Alkindi, A.B. Kanagaraj, B. An, H. Alshibli, D. Choi, S. AlDahmani, H. Fadaq, S. Almheiri, Performance optimization of freestanding MWCNT-LiFePO4 sheets as cathodes for improved specific capacity of lithium-ion batteries, RSC Advances, 8 (2018) 16566-16573.

[98] A.A. Iurchenkova, E.O. Fedorovskaya, I.P. Asanov, V.E. Arkhipov, K.M. Popov, K.I. Baskakova, A.V. Okotrub, MWCNT buckypaper/polypyrrole nanocomposites for supercapasitor application, Electrochimica Acta, 335 (2020) 135700.

[99] D. Mei-Gen, Z. Zhi-An, H. Yong-Da, W. Bin-Hua, Y. Bang-Chao, Effect of Activation and Surface Modification on the Properties of Carbon Nanotubes Supercapacitors, Acta Phys. -Chim. Sin., 20 (2004) 432-435.

[100] G. Wang, R. Liang, L. Liu, B. Zhong, Improving the specific capacitance of carbon nanotubesbased supercapacitors by combining introducing functional groups on carbon nanotubes with using redox-active electrolyte, Electrochimica Acta, 115 (2014) 183-188.

[101] 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, Journal of Chemical Education, 95 (2018) 197-206. [102] H. Chen, J. Di, Y. Jin, M. Chen, J. Tian, Q. Li, Active carbon wrapped carbon nanotube buckypaper for the electrode of electrochemical supercapacitors, Journal of Power Sources, 237 (2013) 325-331.

[103] 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).

[104] A. Vlad, N. Singh, S. Melinte, J.F. Gohy, P.M. Ajayan, Carbon Redox-Polymer-Gel Hybrid Supercapacitors, Scientific Reports, 6 (2016) 22194.

[105] Y. Shao, M.F. El-Kady, J. Sun, Y. Li, Q. Zhang, M. Zhu, H. Wang, B. Dunn, R.B. Kaner, Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors, Chemical Reviews, 118 (2018) 9233-9280.

[106] Hui, Kan, Mak, Chau, Flexible Energy Storage System—An Introductory Review of Textile-Based Flexible Supercapacitors, Processes, 7 (2019) 922.

[107] R. Rousseau, M.-L. Délia, A. Bergel, A theoretical model of transient cyclic voltammetry for electroactive biofilms, Energy & Environmental Science, 7 (2014) 1079-1094.

[108] Z.J. Zhang, J.X. Li, T.T. Huang, M.R. Liu, X.Y. Chen, Large performance improvement of carbon-based supercapacitors using dual-redox additives phosphotungstic acid and potassium ferricyanide, Journal of Alloys and Compounds, 768 (2018) 756-765.

[109] Y.-C. Chen, L.-Y. Lin, Investigating the redox behavior of activated carbon supercapacitors with hydroquinone and p-phenylenediamine dual redox additives in the electrolyte, Journal of Colloid and Interface Science, 537 (2019) 295-305.

[110] Y. Tian, M. Liu, R. Che, R. Xue, L. Huang, Cooperative redox-active additives of anthraquinone-2,7-disulphonate and K4Fe(CN)6 for enhanced performance of active carbon-based capacitors, Journal of Power Sources, 324 (2016) 334-341.

[111] J. Niu, W.G. Pell, B.E. Conway, Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material, Journal of Power Sources, 156 (2006) 725-740.

[112] L.R.F. Allen J. Bard, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 2001.

[113] A.J. Bard, Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry. Journal of the American Chemical Society, 129 (2007) 242-242.

ANEXO 1 – Curvas de voltametria cíclica, medida na configuração 3 eletrodos, para os eletrodos positivo e negativo dos SCs construídos com FC(NTC-NFC) e os EPGs à base de PVA e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Voltamogramas cíclicos medidos na configuração 3 eletrodos e em diferentes velocidades de varredura para (A) o eletrodo positivo e (B) o eletrodo negativo do SC FC(NTC-NFC)/PVA(0,2)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (C) o eletrodo positivo e (D) o eletrodo negativo do SC FC(NTC-NFC)/PVA(0,4)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Voltamogramas cíclicos medidos na configuração 3 eletrodos e em diferentes velocidades de varredura para (E) o eletrodo positivo e (F) o eletrodo negativo do SC FC(NTC-NFC)/PVA(0,6)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (G) o eletrodo positivo e (H) o eletrodo negativo do SC FC(NTC-NFC)/PVA(1,0)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.