

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Sarah Gabriela Guimarães de Oliveira

**ESTUDO DA COMPATIBILIDADE ELETROQUÍMICA DE ADITIVOS REDOX
COM ELETRODOS DE ZIF-67/NANOTUBOS DE CARBONO APLICADOS EM
SUPERCAPACITORES**

Belo Horizonte – MG

2023

Sarah Gabriela Guimarães de Oliveira

**ESTUDO DA COMPATIBILIDADE ELETROQUÍMICA DE ADITIVOS REDOX
COM ELETRODOS DE ZIF-67/NANOTUBOS DE CARBONO APLICADOS EM
SUPERCAPACITORES**

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

Orientador: Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall

Belo Horizonte – MG

2023

Oliveira, Sarah Gabriela Guimarães de.
O48e Estudo da compatibilidade eletroquímica de aditivos redox com eletrodos de ZIF-67/nanotubos de carbono aplicados em supercapacitores / Sarah Gabriela Guimarães de Oliveira. – 2023. 69 f. : il.
Orientador: Paulo Fernando Ribeiro Ortega.
Coorientador: Rodrigo Lassarote Lavall.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.
Bibliografia.

1. Supercapacitores. 2. Redes metalorgânicas. 3. Nanotubos de carbono. 4. Eletrólitos. I. Ortega, Paulo Fernando Ribeiro. II. Lavall, Rodrigo Lassarote. III. Título.

CDD: 541.372

SARAH GABRIELA GUIMARÃES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA COMPATIBILIDADE ELETROQUÍMICA DE ADITIVOS REDOX COM
ELETRODOS DE ZIF-67/NANOTUBOS DE CARBONO APLICADOS EM
SUPERCAPACITORES**

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

Belo Horizonte, 17 de fevereiro de 2023.

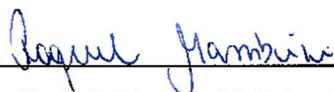
Aprovada pela Banca Examinadora:



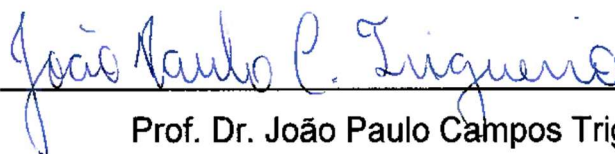
Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega (Orientador)



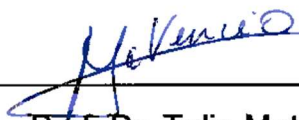
Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall (Coorientador)



Profª. Drª. Raquel Vieira Mambrini



Prof. Dr. João Paulo Campos Trigueiro



Prof. Dr. Tulio Matencio

Dedico este trabalho a Deus, à minha família, amigos, professores e orientadores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo o dom da vida e pela oportunidade de estar me especializando na área que tanto gosto.

À minha mãe Denise, que tanto lutou para me educar com todo o amor e carinho. Agradeço o apoio, incentivo e paciência.

À minha avó e madrinha Terezinha, que sempre esteve presente em minha vida. Agradeço pelo companheirismo.

À todos os meus amigos, novos e antigos, que estiveram comigo nessa fase, agradeço pelos conselhos e pela ajuda.

Aos professores que contribuíram para meu crescimento intelectual, agradeço por compartilharem comigo os seus conhecimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG), ao CEFET-MG e à UFMG agradeço pela oportunidade e pela confiança.

Aos órgãos fomentadores FAPEMIG e CNPq agradeço pelo investimento financeiro realizado em minha pesquisa.

Ao professor Rodrigo, agradeço pela parceria e por todos os ensinamentos.

Ao professor Paulo, agradeço por aceitar me orientar, pela paciência, pelos ensinamentos, pelo incentivo, pelos conhecimentos compartilhados e por acreditar e me fazer ser uma estudante melhor.

Ao grupo de pesquisa LEFA, Lab 133 e à turma de Termodinâmica, agradeço o companheirismo, a amizade, os ensinamentos e o apoio.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1. Motivação do trabalho	17
1.2. Referencial Teórico.....	18
1.2.1. Armazenamento Eletroquímico de Energia	18
1.2.2. Supercapacitores híbridos	29
1.2.3. Aplicações de redes metalorgânicas em supercapacitores	31
2. OBJETIVOS	38
2.1. Objetivo geral	38
2.2. Objetivos específicos	38
3. EXPERIMENTAL	39
3.1. Síntese da ZIF-67.....	39
3.3. Preparo dos eletrodos ZIF-67/MWCNT	40
3.4. Testes eletroquímicos	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1. Caracterização da ZIF-67.....	43
4.4 Avaliação do desempenho eletroquímico do eletrodo ZIF-67/NTC imerso em eletrólitos redox	48
5. CONCLUSÃO.....	56
REFERÊNCIAS	57

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. (a) Representação esquemática de uma bateria secundária na etapa de descarga; (b) Representação esquemática de uma célula a combustível (Adaptada) [13].	19
Figura 2. Representação esquemática de uma bateria Pb-ácido (Adaptada) [18].	20
Figura 3. Representação esquemática de uma bateria de íon-Li e de seu mecanismo de inserção/desinserção de íons de lítio (etapa de descarga) (Adaptada) [22].	21
Figura 4. Tipos e temperaturas de operação das principais células a combustível (DMFC; PEM; AFC; PAFC; MCFC; SOFC) (Adaptada) [25].	22
Figura 5. Representação esquemática de um capacitor eletrostático.	23
Figura 6. (a) Representação esquemática da dupla camada elétrica; (b) Representação de um SC de dupla camada elétrica em meio aquoso (Adaptada) [38].	25
Figura 7. Representação estrutural de materiais de carbono: (a) carvão ativado; (b) grafeno; (c) nanotubo de carbono de parede única; (d) nanotubo de carbono de paredes múltiplas.	26
Figura 8 Características dos tipos de eletrólitos usados em supercapacitores (Adaptada) [40,50–53].	27
Figura 9. Diagrama de Ragone englobando capacitores, supercapacitores, baterias e células à combustível (Adaptada) [56].	28
Figura 10. Representação esquemática dos diferentes tipos de SC híbridos: (a) eletrodo DCL/eletrodo com mecanismo de inserção; (b) pseudocapacitivo (pseudocapacitor); (c) que possuem eletrólito com aditivos redox.	29
Figura 11. Representação esquemática das diferentes áreas de aplicações das redes metalorgânicas [79].	32
Figura 12. Representação esquemática da estrutura da MOF-5 (Adaptada) [82]	33
Figura 13. Número de publicações realizadas entre 2016 e 2023 relacionados a eletrodos compostos por MOFs aplicados à tecnologia dos supercapacitores (Web of Science; palavras-chave: MOFs, supercapacitor).	34

Figura 14. Número de publicações realizadas entre 2016 e 2023 relacionados a eletrodos compostos por compósitos de ZIF-67 aplicados a tecnologia dos supercapacitores (Web of Science; palavras-chave: ZIF-67 composites, supercapacitor).....	35
Figura 15. Representação estrutural das rede metalorgânica ZIF-67 (Adaptada) [88].	36
Figura 16. Representação esquemática da estrutura da ZIF-67 e imagem da ZIF-67 sintetizada [95].	39
Figura 17. (a) Suporte "tipo T" utilizado para a montagem da célula eletroquímica e (b) disposição de seus principais componentes.....	41
Figura 18. (a) Difratoograma de raio-X obtido pelo método do pó (experimental e calculado CCDC); e (b) espectro FTIR da ZIF-67 sintetizada.	43
Figura 19. (a) Imagens obtidas por MEV em diferentes magnificações e (b) isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ para a ZIF-67.	44
Figura 20. (a) Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (5 – 100 mV s ⁻¹) e (b) curvas galvanostáticas obtidas em diferentes densidades de corrente (5 – 25 A g ⁻¹) para o eletrodo ZIF-67/NTC embebido em 3 M KOH.....	47
Figura 21. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo ZIF-67/NTC imerso em: (a) 1 M K ₄ [Fe(CN) ₆]/3 M KOH; (b) 0,05 M PPD/3 M KOH; (c) 0,05 M KI/1 M KOH;	49
Figura 22. Reações de oxirredução para os aditivos (a) K ₄ [Fe(CN) ₆], (b) PPD e (c) KI.	50
Figura 23. Curvas GCD entre 5 - 25 A g ⁻¹ obtidas para o eletrodo de ZIF-67/NTC embebido em (a) 1 M K ₄ [Fe(CN) ₆]/3 M KOH; (b) 0,05 M PPD/3 M KOH; (c) 0,05 M KI/1 M KOH; (d) Variação da capacitância específica com a densidade de corrente.....	51
Figura 24. (a) Retenção de capacitância em função do número de ciclos galvanostáticos (15,0 A g ⁻¹) e (b) eficiências coulômbicas para as células contendo K ₄ [Fe(CN) ₆] e PPD; (c) Perfis de autodescarga do eletrodo ZIF-67/NTC imersos em 0,1 M K ₄ [Fe(CN) ₆]/3,0 M KOH.	54

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação esquemática do preparo dos eletrodos de ZIF-67/NTC.....	41
Esquema 2. Representação esquemática da interação dos aditivos redox com ZIF-67: (a) KI, (b) PPD.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros texturais da ZIF-67	45
Tabela 2 - Área superficial específica e volume total para ZIF-67 relatados em outros trabalhos publicados.....	46
Tabela 3 – Valores da capacitância específica, de resistência em série equivalente e de eficiência coulômbica para o eletrodo ZIF-67/NTC imerso em 3 M KOH.	47

SIGLAS E ABREVIATURAS

[EMI]Br – Brometo de 1-etil-3-metilimidazólio

[EMIm]FcNTf₂ – 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida

A_{BET} – Área superficial específica

A_{micro} – Área superficial de microporos

BDC – Benzenodicarboxilato

BET – *Brunauer-Emmett-Teller*

C – Capacitância

CA – Carvões Ativados

CCDC – *Crystal Cambridge Data Center*

CE – Contra-eletrodo

C_{esp} – Capacitância específica

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

DRXP – Difração de raios X de pó

E – Energia

E_{esp} – Densidade de energia específica

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

GCD – Galvanostáticos de carga e descarga

GRF – Grafeno

HQ – Hidroquinona

I – Corrente;

IEA – *International Energy Agency*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

L_0 – Diâmetro médio de poro

LiMO_2 e LiMO_4 – Óxidos metálicos litiados

m_+ – Massa ativa do eletrodo de trabalho;

MAGICC – *Model for Assessment of Greenhouse Gas Induced Climate Change*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MOF – *Metal Organic Frameworks*

NMP – N-metil-2-pirrolidona

NPG – Nanoplacas de grafeno

NTC – Nanotubos de carbono

PANI – Polianilina

P_{esp} – Densidade de potência específica

PPD – P-fenilenodiamina

PPy – Polipirrol

PVDF – Fluoreto de polivinilideno

RSE – Resistência em série

SC – Supercapacitores

TEA – Tetraetilamônio

TEABF₄ – Tetrafluoroborato

V – Tensão da célula

VC – Voltametria cíclica

V_{descarga} – Potencial do eletrodo de trabalho na descarga;

$V_{\text{max,carga}}$ – Potencial máximo atingido pelo SC na carga;

$V_{\text{max,descarga}}$ – Potencial máximo atingido pelo SC na descarga;

V_{micro} – Volume total de micro e mesoporoso

V_{tota} – Volume total de poros

WE – Eletrodo de trabalho

Δt_{carga} – Tempo de carga.

$\Delta t_{\text{descarga}}$ – Tempo de descarga;

ε – Eficiência coulômbica

RESUMO

Na última década o consumo mundial de energia elétrica aumentou cerca de 30%. Contudo, a matriz energética mundial manteve sua dependência sobre os combustíveis fósseis em 84%, tornando imprescindível a transição para utilização das fontes renováveis. Porém, por serem intermitentes, necessitam de armazenadores de energia para darem suporte de tensão e nivelamento da distribuição de energia. Dentre esses sistemas, os eletroquímicos se destacam por sua versatilidade, eficiência energética e possibilidade de operação em diferentes escalas. Como o avanço dos materiais de eletrodo desses dispositivos, as redes metalorgânicas tem ganhado destaque por deterem excelentes propriedades texturais, sítios insaturados e forte interação metal-ligante. A ZIF-67 é uma rede metalorgânica formada por centros metálicos de cobalto(II) coordenados à quatro átomos de nitrogênio de quatro ligantes 2-metilimidazol, em uma estrutura de sodalita. É interessante para a aplicação como eletrodos de supercapacitores devido a sua área superficial específica ($1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), alta estabilidade eletroquímica e por possuir centro metálico redox ativo. Entretanto, a baixa condutividade elétrica ($4.5 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) limita a capacitância específica das células e o desempenho em altas densidades de corrente. Uma excelente estratégia para aumentar os valores de capacitância consiste no uso de eletrólitos que contém espécies capazes de transferir elétrons na superfície dos eletrodos. Entretanto, não há muitos estudos que exploram a compatibilidade de diferentes espécies redox ativas com eletrodos baseados em ZIF-67. Neste trabalho, eletrodos compostos por ZIF-67/nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC) foram estudados em células contendo três aditivos redox ativos em meio aquoso alcalino: p-fenilenodiamina (PPD), hexacianoferrato de potássio(II) ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e iodeto de potássio (KI). Medidas voltamétricas e galvanostáticas de carga/descarga foram empregadas para o estudo do mecanismo de acúmulo de carga, das capacitâncias específicas, eficiência e ciclabilidade das células. Os resultados eletroquímicos revelaram uma pequena extensão das reações redox de espécies de iodo sobre os eletrodos de ZIF-67/NTC. Por outro lado, o aditivo redox que possuem maior valência ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) tem a maior capacidade de acúmulo de carga, com valores de $747,1 \text{ F g}^{-1}$ a $5,0 \text{ A g}^{-1}$. Com a PPD são obtidos menores valores ($148,0 \text{ F g}^{-1}$ a $5,0 \text{ A g}^{-1}$). Entretanto, com esse aditivo, as células possuem maior eficiência coulômbica e melhor ciclabilidade, devido às interações intermoleculares favoráveis entre PPD e ZIF-67.

Palavras-chave: supercapacitor; redes metalorgânicas; nanotubos de carbono; eletrólitos redox

ABSTRACT

In the last decade, world consumption of electricity has increased by about 30%. However, the global energy matrix maintained its dependence on fossil fuels at 84%, making the transition to the use of renewable sources essential. However, because they are intermittent, they need energy storage devices to support voltage and level the energy distribution. Among these systems, electrochemical systems stand out for their versatility, energy efficiency and possibility of operation at different scales. As the electrode materials of these devices advance, metalorganic networks have gained prominence due to their excellent textural properties, unsaturated sites and strong metal-ligand interaction. ZIF-67 is a metalorganic framework formed by cobalt(II) metallic centers coordinated to four nitrogen atoms of four 2-methylimidazole ligands, in tetrahedral geometry and generating a sodalite structure. Is an attractive material for supercapacitor electrodes due to high specific surface area ($1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), high electrochemical stability and its active metal center. However, the low electrical conductivity of pristine ZIF-67 electrodes ($4.5 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) limits the specific capacitances and rate capabilities. An excellent strategy to increase the specific capacitances is the employ of electrolytes containing species which are capable to transfer electrons to surface electrodes. However, there are not many studies that explore the compatibility of different redox species with ZIF-67 electrodes. In this work, electrodes composed by ZIF-67/multi-walled carbon nanotubes (NTC) were studied with three redox additives in alkaline medium: p-phenylenediamine (PPD), potassium hexacyanoferrate(II) ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), and potassium iodide (KI). Cyclic voltammetry and charge/discharge galvanostatic measurements were employed to study the charge accumulation mechanism, specific capacitance, efficiency, and life cycle. The electrochemical results reveal that a little extension of redox reactions of iodine species on the electrode of ZIF-67/NTC. On the other side, redox additive with the highest valence ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) is beneficial for boosting the capacitance (747.1 F g^{-1} at 5.0 A g^{-1}). With PPD, was also beneficial (148.0 F g^{-1} at 5.0 A g^{-1}) and the favorable intermolecular interactions of this redox additive on the ZIF-67/MWCNT electrode surface deliver greater coulombic efficiency and cyclability.

Keywords: supercapacitor; metal organic framework; carbon nanotubes; redox electrolyte

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação do trabalho

Na última década o consumo mundial de energia elétrica aumentou de 19850,3 TWh (2010) para 25027,3 TWh (2019) [1]. Porém, no mesmo período, a matriz energética mundial manteve sua dependência sobre os combustíveis fósseis em 84% [2], implicando em um aumento na emissão de gases de efeito estufa. Segundo a *International Energy Agency* (IEA), baseada no *Model for Assessment of Greenhouse Gas Induced Climate Change* (MAGICC), se não houver mudança nas fontes primárias de energia e consequente redução na emissão dos gases estufa, a temperatura média global aumentará 2,6 °C até 2100 [3].

No Brasil, a matriz energética é constituída por 54% de fontes não renováveis, mas tem grande contribuição de fonte hidráulica (29%) e de outras fontes renováveis tais como biocombustível (8%) e eólica (4%) [2]. Atualmente, a fonte hidráulica oferta 421,0 TWh do total de 645,9 TWh de energia elétrica produzida [4]. Entretanto, em períodos de crise hídrica o país frequentemente aumenta o consumo de energia proveniente de termoeletricas que gera grande impacto econômico e ambiental [5].

Para garantir a sustentabilidade econômica e ambiental do planeta é imprescindível a redução da dependência de energia primária não renovável. A sociedade civil e as agências governamentais tem consciência do potencial das energias solar, eólica e dos biocombustíveis [6]. Entretanto, essas fontes são intermitentes e carecem de investimento para a sua cadeia produtiva que engloba etapas de armazenamento e distribuição de energia. Sistemas de armazenamento de energia, por exemplo, são necessários para suporte de tensão e nivelamento da distribuição de energia. Atualmente, existem sistemas de armazenamento baseados em conversão eletromecânica (volante de inércia, ar comprimido, hidráulica), eletromagnética (capacitores e indutores) e eletroquímica (baterias, células a combustível e supercapacitores) [7].

Dentre os sistemas de acumuladores de carga, os eletroquímicos se destacam por sua versatilidade, eficiência energética e possibilidade de operação em diferentes escalas [8]. Por exemplo, baterias de fluxo têm sido utilizadas na estocagem e nivelamento de energia em usinas eólicas [9]. Em menor escala, baterias e células a combustível são necessárias para o estabelecimento das novas tecnologias de veículos elétricos e híbridos. Por fim, os atuais dispositivos eletrônicos portáteis, que necessitam de cada vez maior autonomia, também empregam baterias, células a combustível e supercapacitores (SC).

Diante do exposto, o desenvolvimento de sistemas de armazenamento eletroquímicos mais eficientes é estratégico não apenas para auxiliar na extração de energia de fontes renováveis, mas também para atender diferentes nichos produtivos. Isso justifica a necessidade de pesquisas em desenvolvimento de células e de novos materiais eletroquimicamente ativos.

1.2. Referencial Teórico

1.2.1. Armazenamento Eletroquímico de Energia

Os tipos de dispositivos de armazenamento eletroquímico de energia podem ser distinguidos, inicialmente, por seus mecanismos de acúmulo de carga. Baterias e células a combustíveis são sistemas que acumulam energia através de reações químicas de oxirredução (faradáicas), enquanto os SCs operam com o mecanismo eletrostático baseado na dupla camada elétrica [10].

As baterias e as células a combustíveis são constituídas basicamente por dois eletrodos e um eletrólito. Nos eletrodos ocorrem as reações redox e o transporte de elétrons para o circuito externo. Já o eletrólito é responsável pelo fluxo iônico, migração de espécies ativas para o eletrodo e por manter a eletroneutralidade do sistema [11]. As baterias se diferem das células a combustível convencionais por serem sistemas fechados, enquanto as células são sistemas abertos e são alimentadas continuamente por materiais eletroquimicamente ativos, que são os compostos que compõem seu combustível [12]. A **Figura 1 (a)** apresenta representações esquemáticas para uma bateria e a **Figura 1 (b)** para uma célula a combustível.

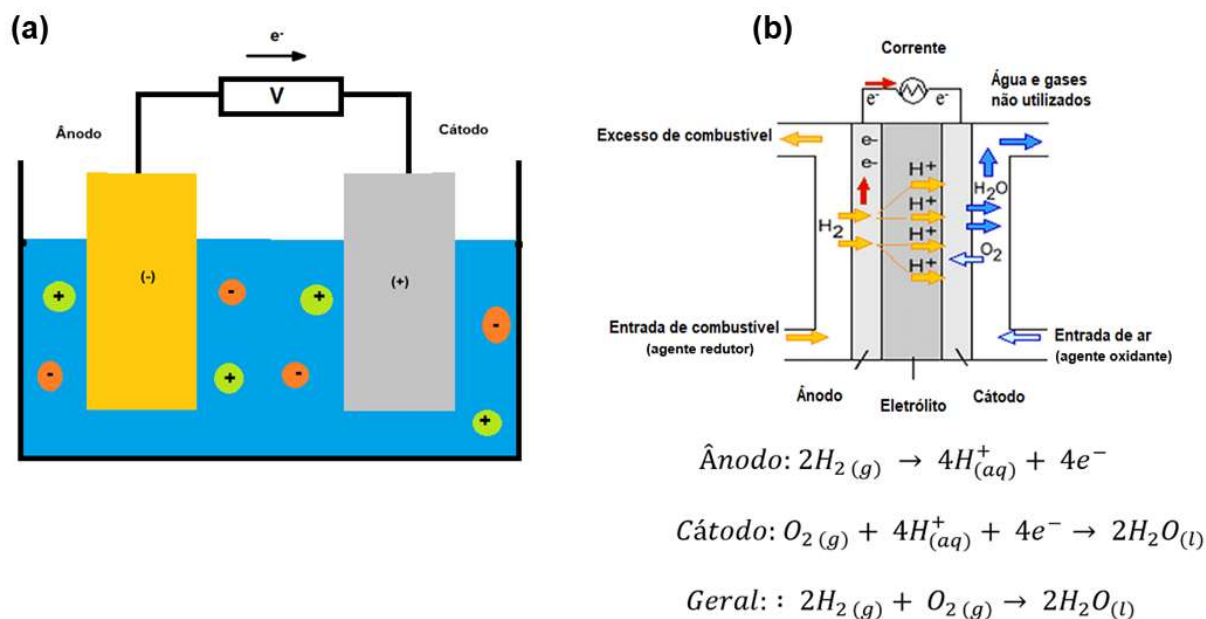


Figura 1. (a) Representação esquemática de uma bateria secundária na etapa de descarga; (b) Representação esquemática de uma célula a combustível (Adaptada) [13].

Tanto nas baterias quanto nas células a combustível as reações de oxidação e redução ocorrem no ânodo e cátodo, respectivamente [10]. Na **Figura 1 (a)** está representada o fluxo elétrico e iônico de uma bateria em sua etapa de descarga. As baterias ainda podem ser classificadas como primárias e secundárias baseado na sua capacidade de serem recarregadas [10]. Enquanto as baterias primárias esgotam um ou mais materiais eletroquimicamente ativos após a descarga [12], as secundárias podem ser recarregadas com o auxílio de uma fonte externa que reverte a corrente entre o cátodo e o ânodo [13]. Nas células a combustível convencionais, representadas pela **Figura 1 (b)**, o ânodo é alimentado por um fluxo externo de combustível (H_2 , metanol, outros) enquanto o cátodo é alimentado continuamente por um fluxo externo de O_2 (gás puro, misturas ou ar atmosférico) [10,14].

Os principais tipos de baterias primárias são as pilhas de Leclanché e as pilhas alcalinas, comumente empregadas em eletroeletrônicos domésticos como rádios, lanternas e controles [12]. As pilhas de Leclanché são dispositivos que possuem como materiais de eletrodo o zinco metálico (ânodo) e o dióxido de manganês (cátodo) e uma pasta de cloreto de amônio, óxido de manganês e cloreto de zinco como eletrólito, fornecendo 1,5 V de tensão. As pilhas alcalinas também empregam eletrodos de zinco e de dióxido de manganês, porém se diferenciam pelo eletrólito que é composto por uma pasta de hidróxido de zinco, óxido de zinco e hidróxido de potássio. Atualmente, as pilhas alcalinas dominam o mercado de células primárias domésticas

por possuírem uma capacidade cerca de três vezes maior em relação as pilhas de Leclanché [15].

Considerando as baterias secundárias, essas se destacam pelas tecnologias chumbo-ácido (Pb-ácido) e de inserção de íons de lítio (íons-Li), que operam com mecanismos diferentes. As baterias de Pb-ácido, representada pela **Figura 2**, são um dos sistemas mais antigos e utilizados até os dias de hoje no setor automotivo [10]. Empregando eletrodos de chumbo metálico (ânodo) e dióxido de chumbo (cátodo), embebidos em solução de ácido sulfúrico, essas células operam com uma tensão de 2,1 V, possuem baixo custo, podem ser facilmente recicladas e são capazes de operar em altas taxas de descarga [16]. Porém, não podem ser miniaturizadas devido ao volume de seus componentes [17].

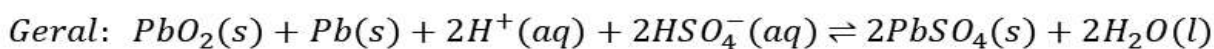
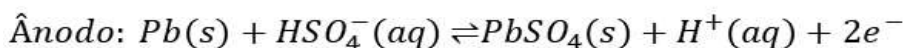
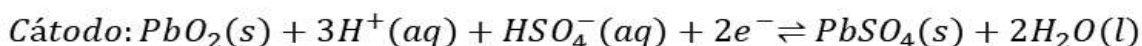
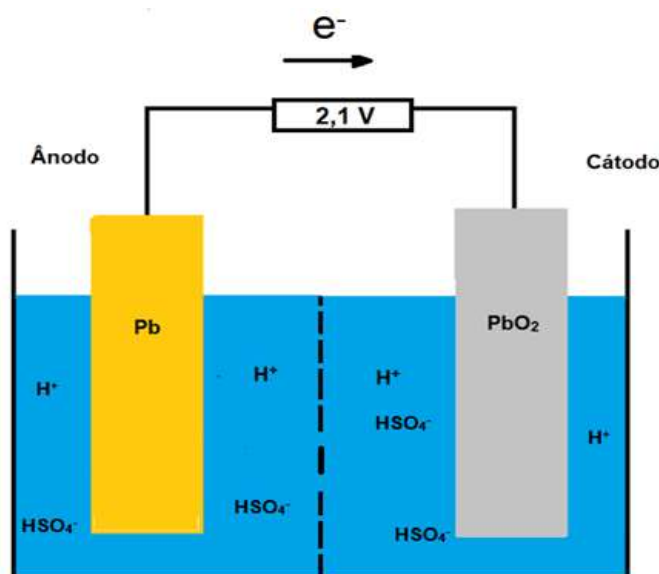


Figura 2. Representação esquemática de uma bateria Pb-ácido (Adaptada) [18].

As baterias de íon-Li possuem maior ciclabilidade em comparação as baterias de Pb-ácido [19] e atingem valores iguais ou superiores a 3 V de tensão [11]. Utilizadas em aparelhos eletrônicos como celulares, tablets e notebooks, o seu principal mecanismo de operação se dá através da inserção/desinserção de íons-Li [13]. É um processo reversível, onde na descarga, os íons-Li desinserem-se da estrutura do ânodo, difunde-se pelo eletrólito e se inserem na estrutura do cátodo, ocasionando a oxidação e a redução, respectivamente, dos sítios redox [20],

enquanto ocorre a adição e remoção de elétrons por meio de um circuito externo [10]. Dentre os materiais usados para cátodo, destacam-se os óxidos metálicos litiados (LiMO_2 e LiMO_4), em que M corresponde a um metal (Vanádio, Cobalto (Co), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Titânio (Ti), Manganês (Mn)), fosfatos litiados (LiFePO_4) e pentóxido de vanádio (V_2O_5) [21]. Já os óxidos de estanho(II) e (IV) (SnO , SnO_2), óxidos de titânio (TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) e, principalmente, o grafite são alguns exemplos utilizados como materiais para o ânodo dessas baterias [10]. A **Figura 3** exibe uma representação esquemática de uma bateria de íons-Li.

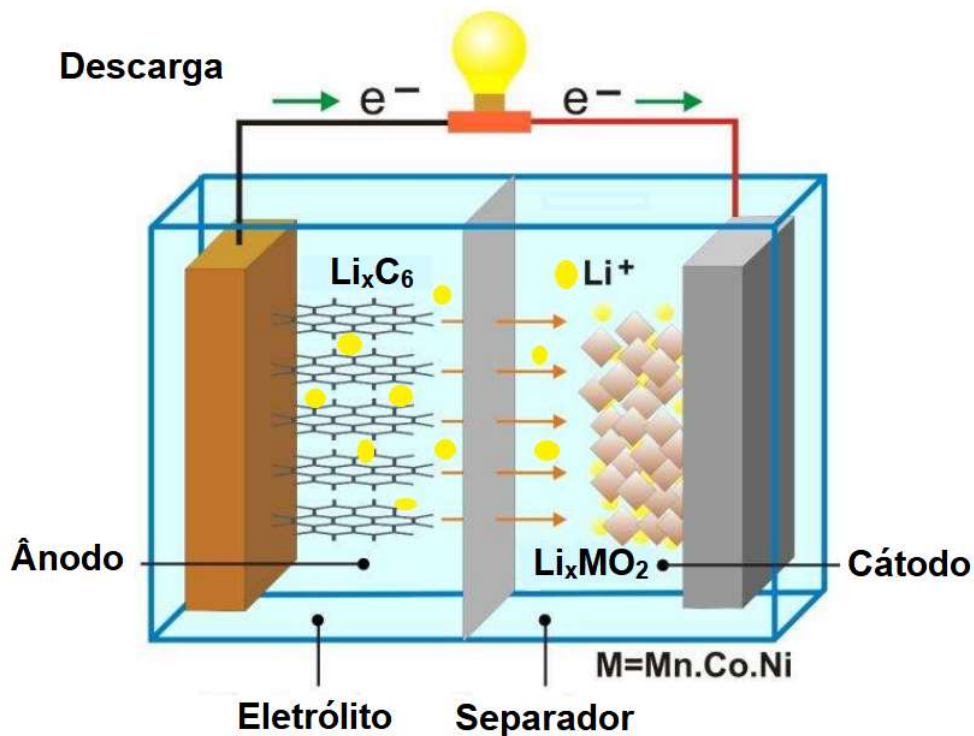
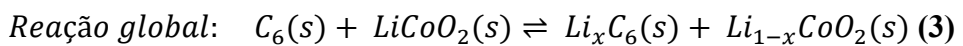
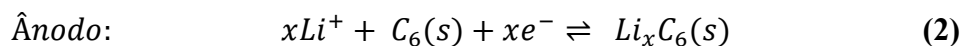
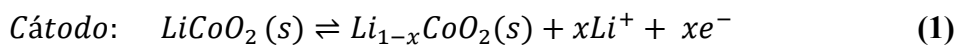


Figura 3. Representação esquemática de uma bateria de íon-Li e de seu mecanismo de inserção/desinserção de íons de lítio (etapa de descarga) (Adaptada) [22].

Como exemplo, para a bateria comercial baseada em LiCoO_2 e grafite, as semi-reações envolvendo a inserção/desinserção de íons-Li podem ser escritas de acordo com as equações químicas abaixo:



onde x é a fração estequiométrica de íons de lítio que serão intercalados nos materiais eletrodos.

As células a combustível convencionais operam com um fluxo contínuo de reagentes, os seus eletrodos são materiais que não são consumidos no processo e que atuam como intermediadores de transferência de elétrons, constituídos de diferentes materiais como: compostos de níquel/metais de transição; misturas a base de lantânio; ligas de platina ou platina suportada em carbono (para baixas temperaturas) [23]. As células a combustível também são classificadas quanto a sua temperatura de operação e quanto aos seus tipos de combustíveis (Figura 4) [24].

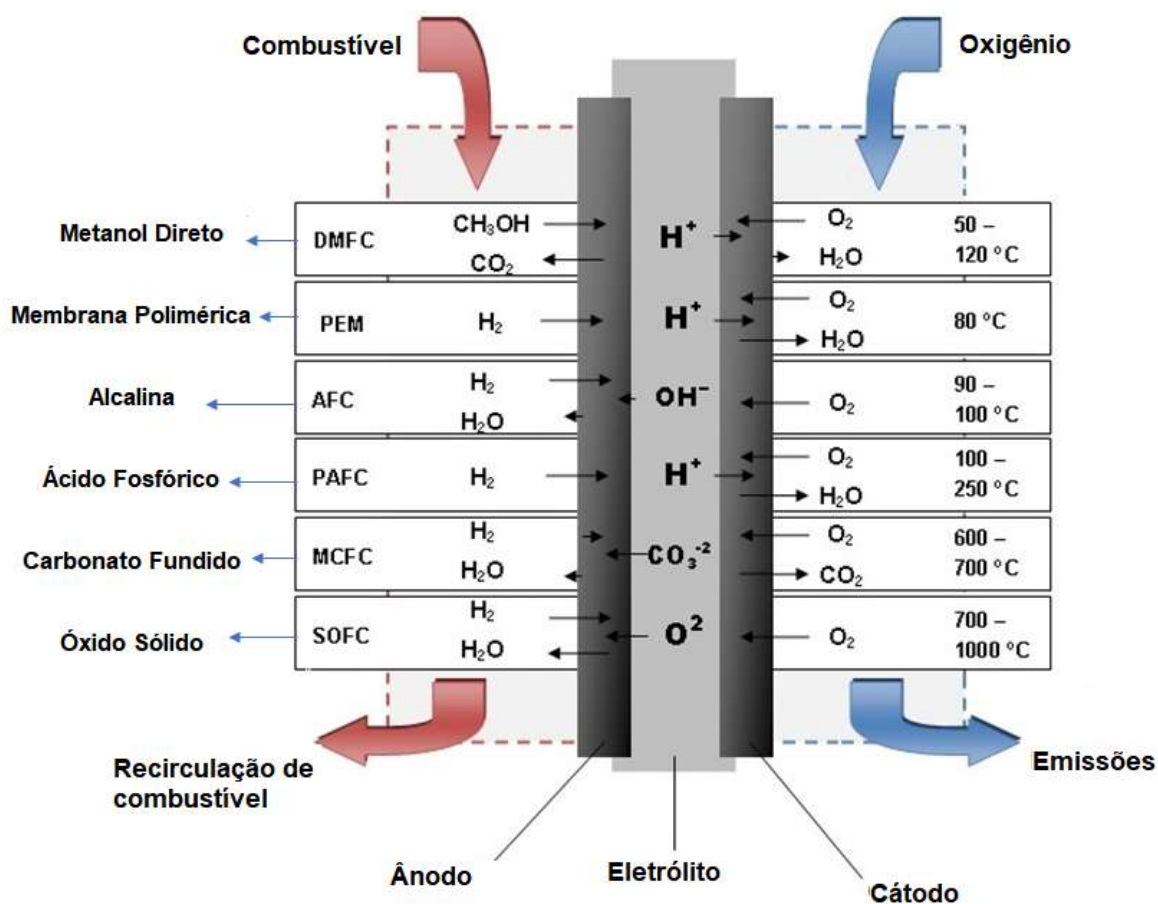


Figura 4. Tipos e temperaturas de operação das principais células a combustível (DMFC; PEM; AFC; PAFC; MCFC; SOFC) (Adaptada) [25].

As células alcalinas, de membranas poliméricas e de metanol possuem baixa temperatura de operação (≤ 100 °C) [26] e podem ser aplicadas em veículos automotores e naves espaciais. São vantajosas com relação a facilidade de transporte, porém as células de membranas poliméricas e as alcalinas possuem como desvantagem a lenta cinética química [24] e a necessidade de operar com hidrogênio com alta pureza [27], o que demanda a utilização de um catalisador metálico de platina [27,28].

As células de ácido fosfórico trabalham com temperaturas intermediárias (entre 200 °C e 300 °C) [26]. Elas conseguem operar com hidrogênio em menor grau de pureza pois, nessa temperatura, o seu catalisador de platina é menos sensível a contaminação por monóxido de carbono (CO) [29]. Todavia dispõem de menor eficiência de produção de energia em relação as outras células [27]. Podem ser empregadas como fontes autônomas para unidades individuais como hotéis, hospitais [26] e edifícios como o *Condé Nast* em Nova York [24].

Por fim, as células de carbonato fundido e de óxido sólido, aplicáveis em sistemas de co-geração de energia, que gera tanto energia elétrica quanto energia na forma de calor a partir de um único combustível [30], operam em altas temperaturas (acima de 500 °C e podem alcançar 1200 °C) [26] e, devido à isso, essas células possuem cinética de reação eletródica favorecida, reduzindo a necessidade de utilização de um catalisador [27].

Em precedente aos supercapacitores, que são terceiro tipo de dispositivo de armazenamento eletroquímico de energia, tem-se os capacitores eletrostáticos (**Figura 5**). São dispositivos eletromagnéticos que acumulam carga através da polarização de duas placas metálicas que estão sob a influência de um campo elétrico quando submetidas a uma diferença de potencial. [31–33].

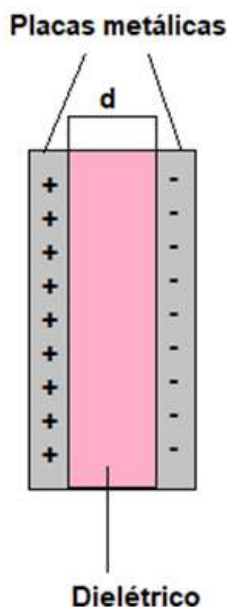


Figura 5. Representação esquemática de um capacitor eletrostático.

Para medir a capacidade desse dispositivo em armazenar carga, calcula-se a sua capacitância (C), cuja grandeza física possui unidade em Farad (F), por meio da divisão da

diferença de carga (ΔQ) pela diferença do potencial obtido na célula (ΔV), demonstrado pela **Equação 4** como [34,35]:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (4)$$

O momento dipolar molecular do material dielétrico contido entre as placas metálicas dos capacitores eletrostáticos é realinhado com o campo elétrico. Assim uma das placas ficará com a deficiência de elétrons (carga positiva) e enquanto a outra receberá excesso de elétrons (carga negativa), resultando na dependência da capacitância do dispositivo pela área superficial do eletrodo (A), da constante dielétrica (ϵ) e da distância entre as placas (d) [33]. Reorganizando a **Equação 4**, pode-se calcular a C como:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (5)$$

Considerando os supercapacitores, que se destoam das baterias e células a combustível por operarem através do acúmulo eletrostático de carga de dupla camada na interface dos eletrodos/eletrólito [10]. A dupla camada elétrica dos supercapacitores (**Figura 6 (b)**) acontece ao fornecer um fluxo externo de corrente, onde um eletrodo torna-se polarizado positivamente (provocando a difusão majoritária de ânions do eletrólito para a sua superfície) e o outro negativamente (provocando a difusão majoritária de cátions do eletrólito para a sua superfície) [36]. Os íons adsorvidos na superfície do eletrodo formam a primeira camada, também conhecida como Plano Interno de Helmholtz (PIH) enquanto os íons solvatados presentes no eletrólito que estão localizados próximos a essa superfície formam a segunda camada também conhecida como Plano Externo de Helmholtz (PEH), cuja representação é demonstrada pela (**Figura 6 (a)**) [37].

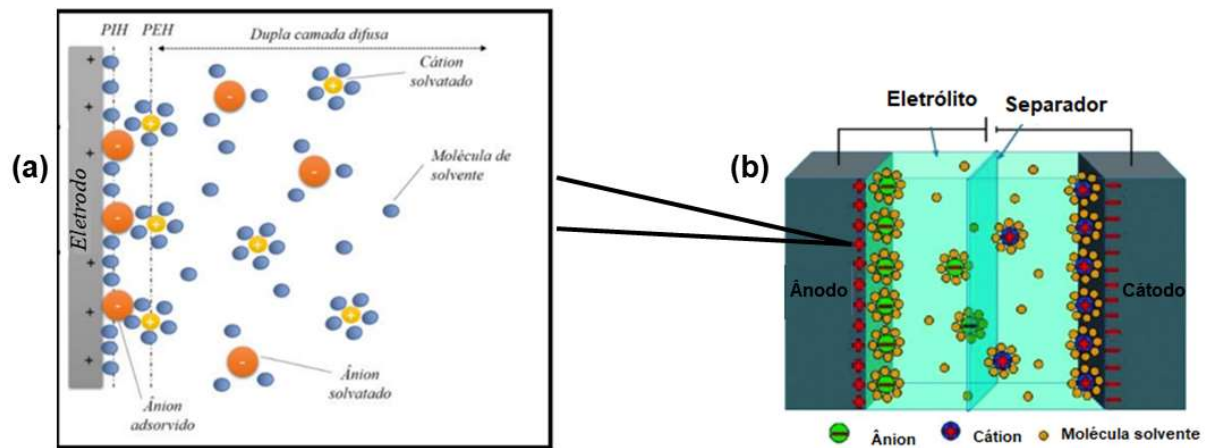


Figura 6. (a) Representação esquemática da dupla camada elétrica; (b) Representação de um SC de dupla camada elétrica em meio aquoso (Adaptada) [38].

Diante do exposto, a capacitância (C) dos SCs é calculada de forma similar aos capacitores eletrostáticos, sendo dependente da área superficial dos eletrodos (A) e da espessura (d) da dupla camada [36], conforme a **Equação 6**:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (6)$$

onde ϵ_r é a constante dielétrica do eletrólito e ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo.

Os eletrodos influenciam diretamente na capacidade da célula em armazenar energia, uma vez que é necessário que haja interação entre os campos elétricos das cargas do material para que a força elétrica seja gerada. Por isso, é importante que o material possua além de estabilidade química em ampla janela de potenciais e elevada condutividade elétrica, altas áreas superficiais específicas, uma vez que garante maiores quantidades de íons que serão adsorvidos na superfície do eletrodo. Assim, materiais a base de carbono são os mais utilizados em SC de dupla camada [34]. Os três principais tipos empregados são: Carvões Ativados (CA), Grafenos (GRF) e Nanotubos de Carbono (NTC) de parede única e de paredes múltiplas, que estão representados pela **Figura 7**.

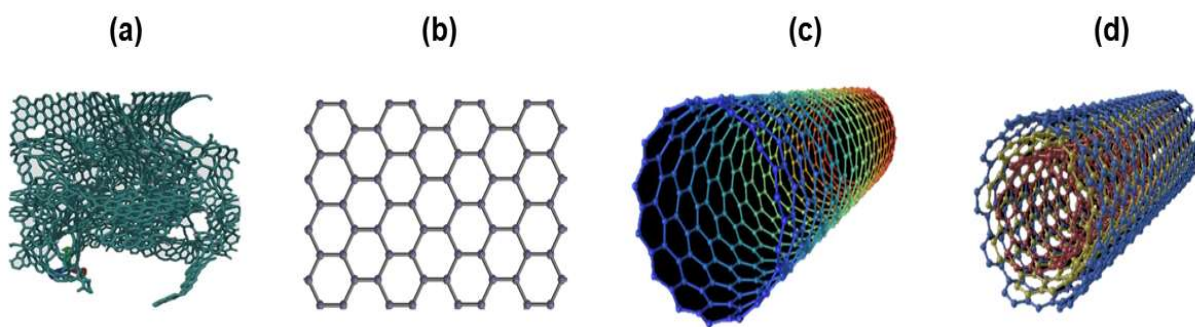


Figura 7. Representação estrutural de materiais de carbono: (a) carvão ativado; (b) grafeno; (c) nanotubo de carbono de parede única; (d) nanotubo de carbono de paredes múltiplas.

O CA (**Figura 7 (a)**) é um material de baixo custo, pode ser obtido com alta área superficial ($\approx 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [39] através da carbonização de diversas fontes tais como madeira, resinas poliméricas e piches [40]. Sua estrutura é complexa, contém microporos ($< 2 \text{ nm}$), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos ($> 50 \text{ nm}$) [41], permitindo que os SCs alcancem capacitâncias específicas entre 100 e 300 F g^{-1} [39]. Já o grafeno (**Figura 7 (b)**) detém alta condutividade térmica e elétrica e boa estabilidade química [32]. São obtidos por diversos métodos como a esfoliação química ou mecânica de grafites, em que sua estrutura mesoporosa aberta fornece uma área superficial específica de até $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e SCs com eletrodos baseados nesse material atingem C_{esp} superiores a 200 F g^{-1} [39]. Por fim, os NTCs (**Figura 7 (c) e (d)**) também se destacam pelas altas condutividades elétrica [40] e térmica e alcançam áreas superficiais específicas de até $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [34]. Os NTCs podem ser sintetizados por descarga de arco elétrico [42], ablação a laser [43], deposição de vapor químico [44] e método de catalisador flutuante [45,46], resultando em nanoestruturas de parede única ou de paredes múltiplas concêntricas cuja C_{esp} consegue superar 250 F g^{-1} [34]. O que diferencia esses dois tipos de NTC são os custos para serem sintetizados, tendo o NTC de paredes múltiplas um menor custo em relação aos de parede única [40]. Quanto a sua estrutura, ambos os materiais possuem a superfície externa livre para a adsorção dos íons presentes no eletrólito, uma vez que o espaço entre as paredes desse tipo de NTC ($\approx 0,34 \text{ nm}$) [47] é inferior a maioria dos raios de íons solvatados[48].

Considerando a tensão da célula (V), os eletrólitos são materiais que irão determinar primariamente esse parâmetro. De acordo com a **Equação 7**, a energia (E) dos supercapacitores é diretamente proporcional à capacitância e ao quadrado de V [49]:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (7)$$

Mediante esse exposto, para que esse parâmetro possa ser expandido, é necessário que o eletrólito seja estável nas maiores janelas de potencial [32]. Devido a isso, é preciso destacar os principais tipos de eletrólitos aplicados: aquosos, orgânicos e os líquidos iônicos. Cada tipo possui vantagens e desvantagens destacadas na **Figura 8** [50].

AQUOSO	ORGÂNICO	LÍQUIDO IÔNICO
Vantagens	Vantagens	Vantagens
- Alta condutividade iônica; - Baixa toxicidade; - Ampla disponibilidade de composição; - Não inflamável; - Baixo custo.	- Janela de estabilidade ($\approx 3V$); - Baixa viscosidade; - Alta condutividade; - Não corrosivo;	- Alta estabilidade química; - Ampla janela de estabilidade ($\geq 4V$); - Baixa pressão de vapor; - Não corrosivo; - Possibilidade de operação em altas temperaturas
Desvantagens	Desvantagens	Desvantagens
- Estabilidade limitada a 1V; - Temperatura de operação restrita; - Corrosivo.	- Tóxico e Volátil; - Inflamável; - Temperatura de operação restrita	- Alta Viscosidade; - Alto Custo; - Menor condutividade iônica;

Figura 8 Características dos tipos de eletrólitos usados em supercapacitores (Adaptada) [40,50–53].

Uma vez que os dispositivos de armazenamento eletroquímico de energia operam com mecanismos diferentes, seus desempenhos em densidade de potência (energia liberada por intervalo de tempo por unidade de massa) e densidade de energia (trabalho elétrico por unidade de massa) [54] são distintos, conforme ilustrado pelo diagrama de Ragone na **Figura 9**.

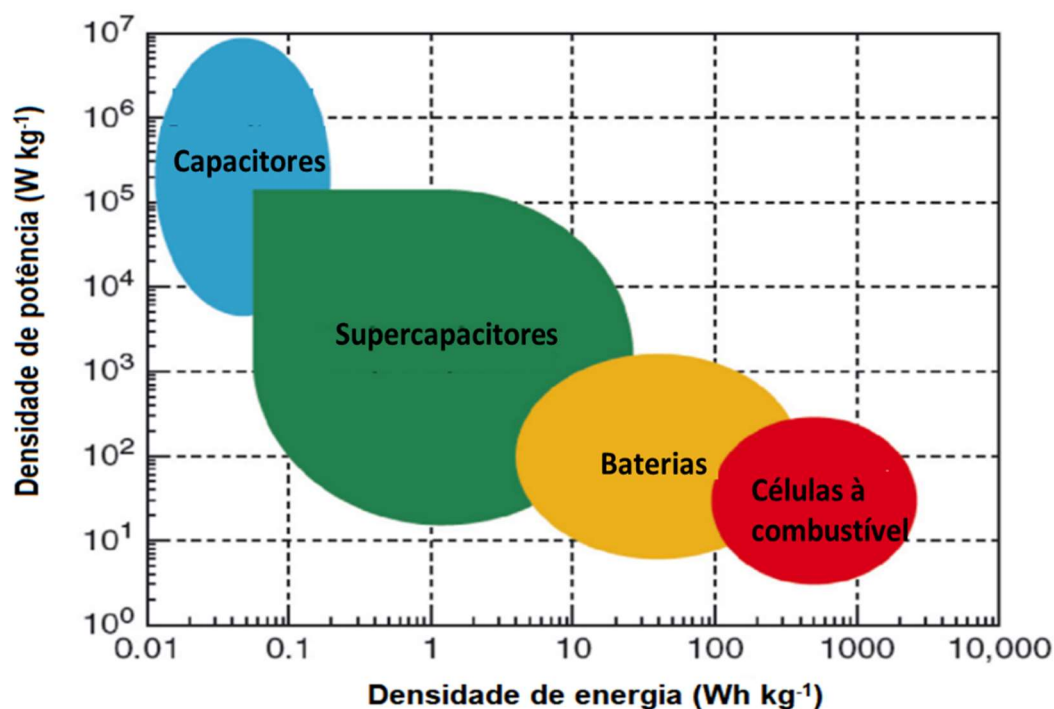


Figura 9. Diagrama de Ragone englobando capacitores, supercapacitores, baterias e células à combustível (Adaptada) [56].

As células à combustível são os dispositivos que possuem a maior densidade de energia, em relação as baterias e aos supercapacitores, superando 400 Wh kg⁻¹ [49]. Em seguida tem-se as baterias, comercialmente utilizadas em diversificados nichos desde aparelhos eletroeletrônicos até modernos veículos elétricos e híbridos [55], alcançando densidades de energia entre 50 e 500 Wh kg⁻¹ [56]. Contudo, ambos os dispositivos entregam baixas densidades de potência, com níveis inferiores a 1000 W kg⁻¹ [49]. Em contrapartida, os capacitores e supercapacitores apresentam altas densidades de potência (10⁷ W kg⁻¹) [32], sendo úteis em aplicações que demandam picos de energia tais como em abertura de portas de aeronaves [57], na eletromecânica de veículos elétricos e híbridos e até em sistemas eletrônicos *backup* [32]. Porém possuem deficiência quanto a sua densidade de energia, que não superam 10 Wh kg⁻¹ [49]. Por fim, é relevante elucidar que devido aos seus mecanismos distintos de acúmulo de carga, a ciclabilidade desses armazenadores de energia também são diferentes. Os SCs se destacam nesse quesito pois são capazes de superar 10⁶ ciclos de carga e descarga [32] contra cerca de 3000 ciclos das baterias [56]. Diante de todo o exposto, é preciso desenvolver dispositivo únicos que consigam suprir os baixos valores de densidade de energia dos SCs e os baixos valores de densidade de potência das baterias.

1.2.2. Supercapacitores híbridos

Os SCs híbridos são dispositivos que combinam os mecanismos faradáico e de dupla camada elétrica objetivando elevar a densidade de energia das células ao nível das baterias e mantendo a densidade de potência dos supercapacitores [36]. Esses dispositivos podem ser construídos empregando: (i) um eletrodo faradáico em um polo e um capacitivo no segundo polo; (ii) materiais pseudocapacitivos; (iii) eletrólitos contendo aditivos REDOX, conforme representado na **Figura 10**.

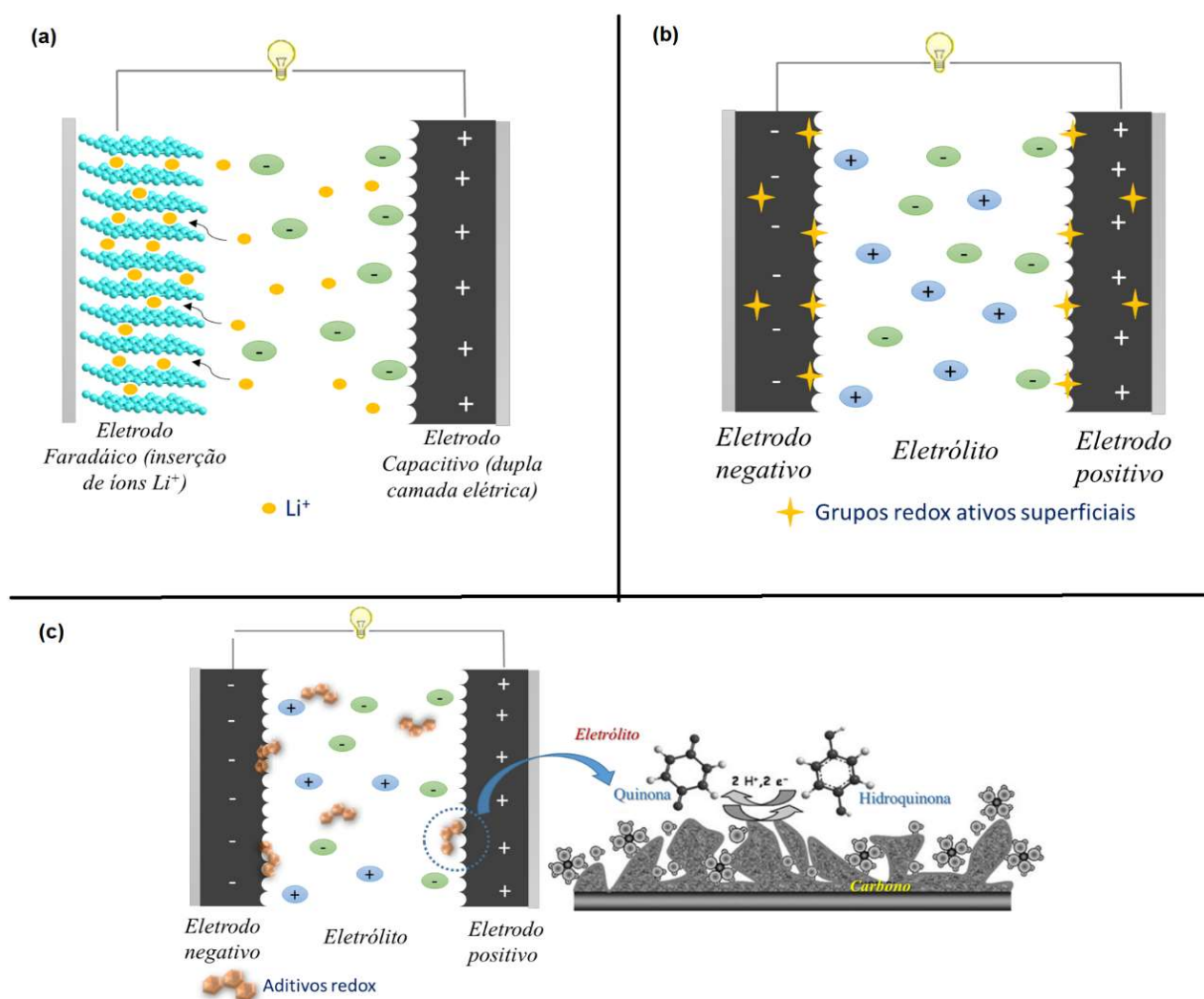


Figura 10. Representação esquemática dos diferentes tipos de SC híbridos: (a) eletrodo DCL/eletrodo com mecanismo de inserção; (b) pseudocapacitivo (pseudocapacitor); (c) que possuem eletrólito com aditivos redox.

Os SCs assimétricos híbridos (tipo i) mais promissores têm sido construídos empregando eletrodos de intercalação de íons-Li e materiais carbonáceos de alta área superficial

específica [58]. Utilizando eletrólitos orgânicos, grafite como ânodo e carvão ativado no segundo polo, essa célula é capaz de atingir densidades de energia superiores a 90 Wh kg^{-1} [59]. Células baseadas em eletrólitos aquosos que empregam LiMn_2O_4 , $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, LiCoO_2 e Na_2SO_4 , por exemplo, são capazes de superar 40 Wh kg^{-1} mesmo com uma limitada tensão operacional [60]. Porém, essas células possuem ciclagem limitada pelos eletrodos de inserção [61].

Os SCs híbridos que utilizam materiais pseudocapacitivos (tipo ii) empregam óxidos metálicos (MnO_2 , NiO , Co_3O_4) [62], polímeros condutores (Polipirrol (PPy)) [32] e compósitos (que incorporam substâncias carbonáceas em óxidos metálicos ou em polímeros condutores) como eletrodos [63]. Nesses materiais, o mecanismo de armazenamento de carga ocorre através de reações redox superficiais, consecutivas, não estequiométricas e de múltipla valência [64]. Como exemplo, um SC construído com nanopartículas de MnO_2 (polo positivo) e grafeno (polo negativo) em eletrólito aquoso, é capaz de atingir densidades de energia superiores a 25 Wh kg^{-1} , enquanto um SC de dupla camada constituído de eletrodos de grafeno/grafeno, no mesmo eletrólito e sob mesma tensão, atinge densidade de energia de $3,6 \text{ Wh kg}^{-1}$ [65,66]. Embora as reações redox superficiais sejam rápidas, a cinética dos materiais pseudocapacitivos ainda é inferior à formação da DCL e as altas resistividades tendem a reduzir a densidade de potência das células [64].

Finalmente, destacam-se os SCs híbridos construídos com espécies ativas dissolvidas no eletrólito e que são capazes de se eletrossorver e transferir elétrons na interface eletrodo/eletrólito (tipo iii) [67]. Células baseadas em eletrólitos aquosos usualmente empregam como aditivos: hidroquinona (HQ), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, hexacianoferrato(III) de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), iodeto de potássio (KI), sulfato de cério(III) ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato de estanho (SnSO_4), sulfato de vanádio ($\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$), azul de metileno, índigo de carmim, iodeto de zinco (ZnI_2) e PPD. Em células que contém eletrólitos orgânicos, utiliza-se a PPD, perclorato de lítio (LiClO_4) e $[\text{EMIm}]\text{FcNTf}_2$ (líquido iônico). E para células que empregam líquidos iônicos como eletrólitos, a HQ IL, Cu(II) IL , $[\text{EMIm}]\text{Br IL}$ são os aditivos comumente utilizados [68]. Para demonstrar a eficácia do seu uso, Roldán et al. construiu um SC híbrido com eletrodos de carvão ativado, adicionando a hidroquinona em eletrólito aquoso de H_2SO_4 e, como resultado, expandiu a capacitância da célula de 325 F g^{-1} para 901 F g^{-1} [69]. Um outro exemplo é o estudo de Fic et. al., onde um SC híbrido com eletrodos de carvão ativado, eletrólito aquoso contendo $0,05 \text{ M}$ de bromato de potássio (KBrO_3) em 1 M de brometo de potássio (KBr) foi construído

[70]. Com a adição de KBrO_3 a C_{esp} da célula aumento de 90 F g^{-1} para 138 F g^{-1} (calculado por voltametria cíclica).

Embora seja possível aumentar a C_{esp} com o uso dos eletrólitos redox, esses sistemas ainda são limitados pela auto-descarga causada pela fuga das espécies ativas dos eletrodos. Também há pouca disponibilidade de compostos redox ativos com alta solubilidade em eletrólitos suporte (especialmente em meios orgânicos e líquidos iônicos) e que operam com elevados potenciais formais. Além disso, a baixa estabilidade cíclica é observada em muitos estudos devido à degradação dos aditivos redox, que podem gerar produtos reativos que catalisam a decomposição do eletrólito e/ou eletrodo [59].

Baseado em todas as desvantagens apresentadas pelos dispositivos híbridos, a comunidade científica ainda possui o desafio de obter materiais e células que não possuam apenas elevada capacidade de acúmulo de carga e potência. Nesse sentido, muitos esforços estão concentrados na obtenção de materiais que detêm maior estabilidade eletroquímica, tais como as redes metalorgânicas que vem se destacando na última década como potenciais materiais eletródicos para baterias e supercapacitores [72–74].

1.2.3. Aplicações de redes metalorgânicas em supercapacitores

De acordo com a “*International Union of Pure and Applied Chemistry*” (IUPAC), redes metalorgânicas ou “*Metal Organic Frameworks*” (MOF) são uma classe de rede de coordenação (subclasse dos polímeros de coordenação) formados por ligantes orgânicos multidentados coordenados a íons metálicos e que contém “vazios potenciais” [75]. Esses materiais, formam redes cristalinas de alta área superficial específica, elevado volume de poros [76] e que detêm em sua estrutura cavidades de tamanhos regulares abarcados pelas repetições dos centros metálicos e ligantes orgânicos [77]. Contudo, é necessário ressaltar que nem todos os polímeros de coordenação são MOF’s. Seu termo é mais abrangente, uma vez que engloba todo composto que realiza coordenação repetidamente e que se estende por 1, 2 ou 3 dimensões (1D, 2D, 3D) [75].

Considerando além de suas notáveis propriedades texturais, as MOF’s também são materiais que possuem sítios insaturados em sua estrutura (superficiais e internos) e fortes interações metal-ligante que garantem elevada estabilidade química, estrutural e mecânica [78]. Esse conjunto de propriedades tornam as MOFs materiais únicos com potencial uso em uma extensa gama de aplicações, tais como: catálise, adsorção de gases, separação em meio líquido,

liberação controlada de fármacos, tecnologia de sensores, entre outras conforme observado na **Figura 11** [78].

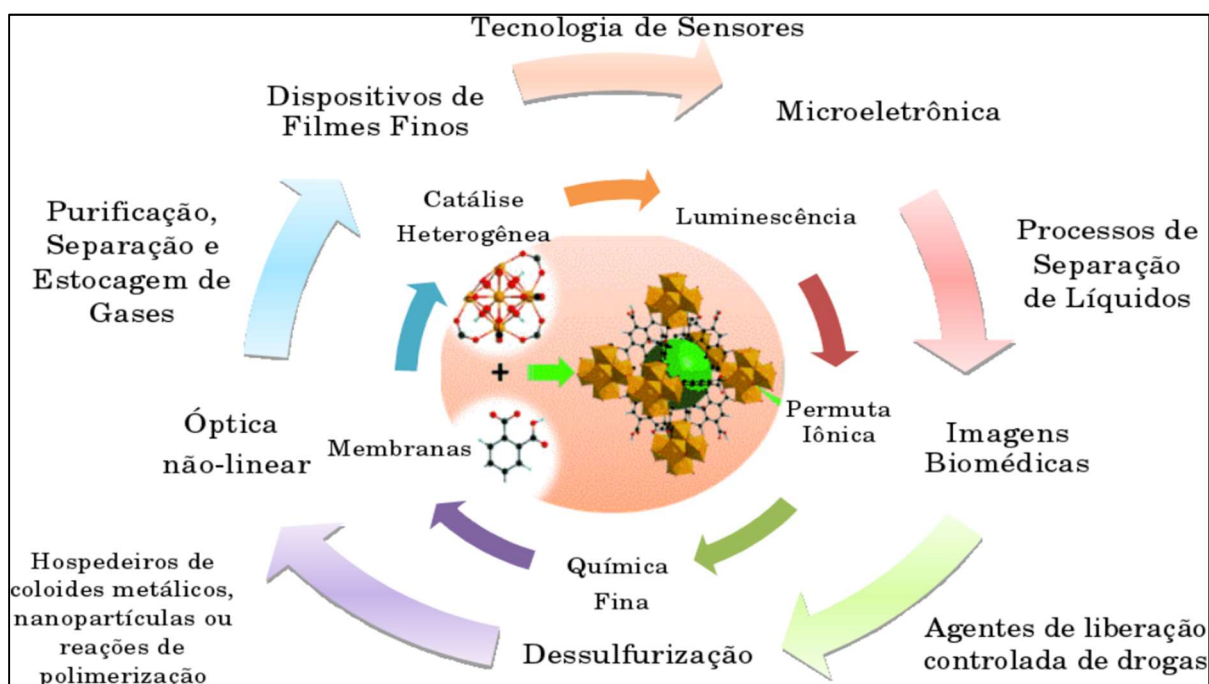


Figura 11. Representação esquemática das diferentes áreas de aplicações das redes metalorgânicas [79].

Devido a vasta disponibilidade de ligantes e centros metálicos, mais de 90000 MOFs foram catalogadas no *Crystal Cambridge Data Center* (CCDC) [76], possibilitando diversas combinações metal-ligante, a depender da sua aplicação. Por exemplo, ao considerar o estudo de difração de raios X de cristal único das redes metalorgânicas, os metais de transição capazes de formar cátions do bloco d de primeira linha como o Cu(II) e Zn(II), tendem a serem os mais aplicados como centros metálicos por causa de sua natureza lábil, que favorece o crescimento adequado do cristal [77].

Ao que concerne a sua síntese, as MOFs são comumente formadas pelos métodos solvotérmicos/hidrotérmicos com a utilização de autoclaves submetidas à altas temperaturas por prolongados períodos de tempo (que podem alcançar a ordem de dias). As redes metalorgânicas também podem ser sintetizadas através do método de adição lenta. Contudo, nos últimos anos métodos de síntese mais céleres vem sendo empregados, como por exemplo micro-ondas, na qual permite o controle da morfologia do cristal, rápida cristalização e seletividade de fase do material [80].

Todavia, é importante destacar que as MOFs possuem algumas desvantagens: se o ligante utilizado detém diversas conformações, a previsão da geometria de rede é dificultada. Além disso, pode-se ocorrer a interpenetração entre as redes metalorgânicas que possuem ligantes longos, devido a formação de cavidades com grandes dimensões na estrutura da MOF sintetizada [81]. Sendo assim, uma estratégia para contornar essa situação é a utilização de ligantes rígidos, com modelos estruturais já conhecidos como, por exemplo, benzenodicarboxilato (BDC), e a aplicação de ligantes volumosos que realizem fortes interações metal-ligante [81]. A **Figura 12** apresenta MOF-5, que é uma das redes metalorgânicas mais estudadas. Observa-se que na representação estrutural há uma região demarcada por uma “esfera” amarela. Essa representação é realizada para evidenciar a região correspondente a um espaço vazio (cavidade) presente na estrutura das MOFs.

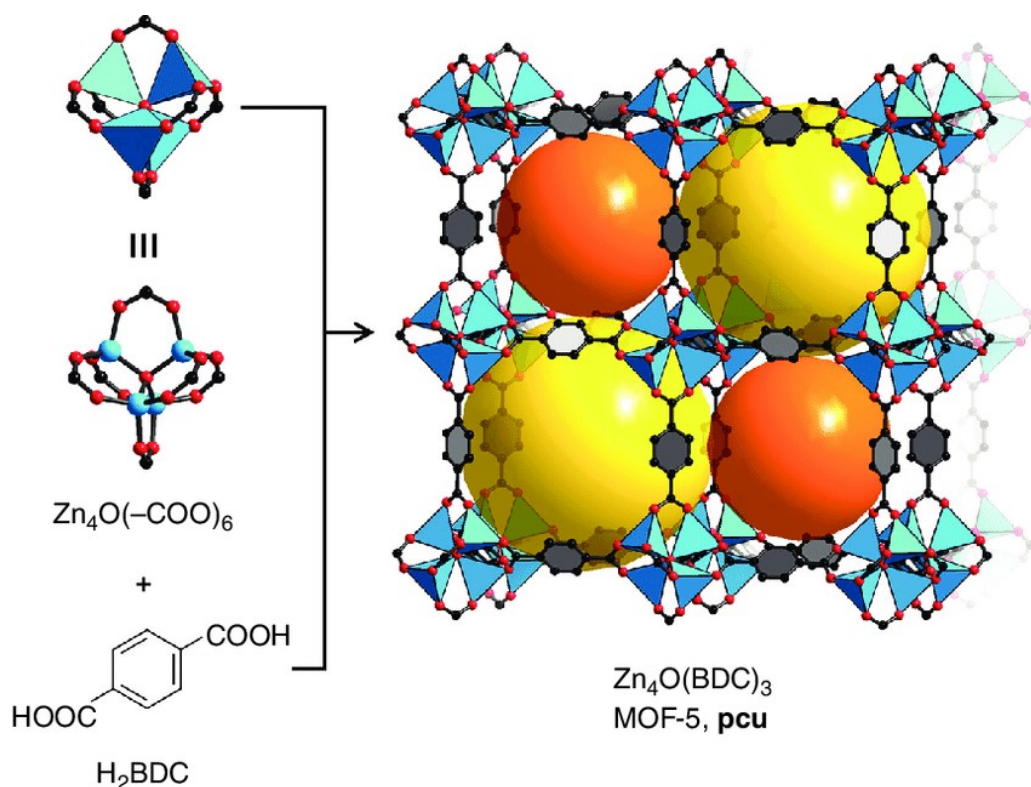


Figura 12. Representação esquemática da estrutura da MOF-5 (Adaptada) [82]

Dentre as diversas aplicações tecnológicas das MOFs, seu emprego em dispositivos de armazenamento de energia merece destaque. As altas áreas superficiais e seus canais mesoporosos são úteis para construção de eletrodos de supercapacitores com elevada capacitância específica e baixa resistência à difusão iônica [76]. A **Figura 13**, demonstra dados retirados da base do “*Web of Science*” que expõe a crescente exploração no emprego das MOFs como materiais para eletrodos de supercapacitores, no qual mais de 1140 estudos relacionados

foram publicados entre os anos de 2016-2023. Por exemplo, estruturas como as de C-MOF-2, Co-MOF e MOF-DC, possuem áreas de 1378, 2900 e 2714 m² g⁻¹, respectivamente, foram aplicadas como materiais eletródicos de SC embebidos em eletrólitos aquosos e apresentaram C_{esp} superiores a 150 F g⁻¹ [83,84].

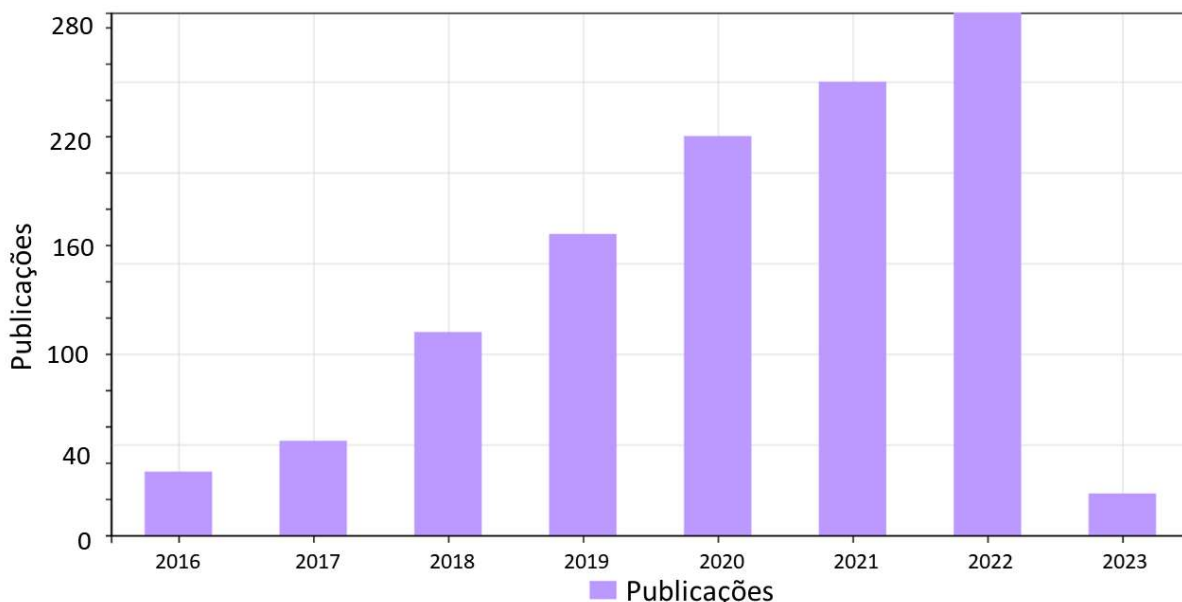


Figura 13. Número de publicações realizadas entre 2016 e 2023 relacionados a eletrodos compostos por MOFs aplicados à tecnologia dos supercapacitores (Web of Science; palavras-chave: MOFs, supercapacitor).

O interesse pela aplicação das redes metalorgânicas na área de armazenamento de energia tem aumentado principalmente devido à algumas MOFs, tais como Mn-MOF-74, MIL-100, MIL 53, possuírem centros metálicos ativos ou ligantes redox que também são capazes de acumular carga através de um mecanismo híbrido. Porém, a transferência de elétrons por esses sítios é impactada pela condutividade elétrica desses materiais [76]. A alta resistividade elétrica das MOFs consiste na maior limitação para o estabelecimento desses materiais como eletrodos de dispositivos comerciais.

O emprego de aditivos condutores ou a formulação de compósitos com materiais carbonosos (grafite, negro de fumo, NTCs, GRFs) ou polímeros condutores (tais como polianilina (PANI) e PPy), consistem nas principais estratégias para maximizar a transferência de elétrons nos eletrodos contendo as MOFs [85]. Muitos trabalhos também empregam essas redes metalorgânicas como materiais de sacrifício para a síntese de carbonos condutores e dopados, com estrutura porosa uniforme (mimetizando a estrutura das MOFs) [86]. Através da

pirólise em atmosfera controlada, óxidos metálicos de alta área superficial específica também tem sido obtidos e aplicados como eletrodos de supercapacitores. A partir da pirólise de MOF-74 (Zn) em atmosfera de N₂, Wang et. al. obtiveram ZnO-C com 782,971 m² g⁻¹. A elevada capacidade de acúmulo de carga dos eletrodos construídos com esse óxido com estrutura de bastão é atestada por C_{esp} de 197,84 F g⁻¹ (a 0,6 A g⁻¹) [87]. Em outro exemplo, Shrivastav et. al. pirolisaram MIL 125, em atmosfera de Ar, obtendo TiO₂-C com área de 265,19 m² g⁻¹. Com esses óxidos, os eletrodos apresentaram C_{esp} de 258 F g⁻¹ (calculado por voltametria a 5 mV s⁻¹) [74].

Embora a pirólise de MOFs tenha sido extensivamente empregada na síntese de materiais eletródicos empregados a tecnologia de supercapacitores. A aplicação do material não modificado tem grande potencial para armazenamento de energia. Além dos centros faradáicos, os sítios insaturados dessas estruturas são capazes de ancorar espécies redox e aumentar a contribuição pseudocapacitiva do sistema. Nesse sentido, a classe ZIF-67 tem se destacado nos últimos anos, sendo principalmente estudada em compósitos ZIF-67/Carbono e ZIF-67/Polímero condutor [88]. A **Figura 14** demonstra dados retirados da base do “*Web of Science*” que expõe que mais de 146 artigos foram publicados entre os anos de 2016 à 2023 referente à estudos de eletrodos baseados em compósitos de ZIF-67.

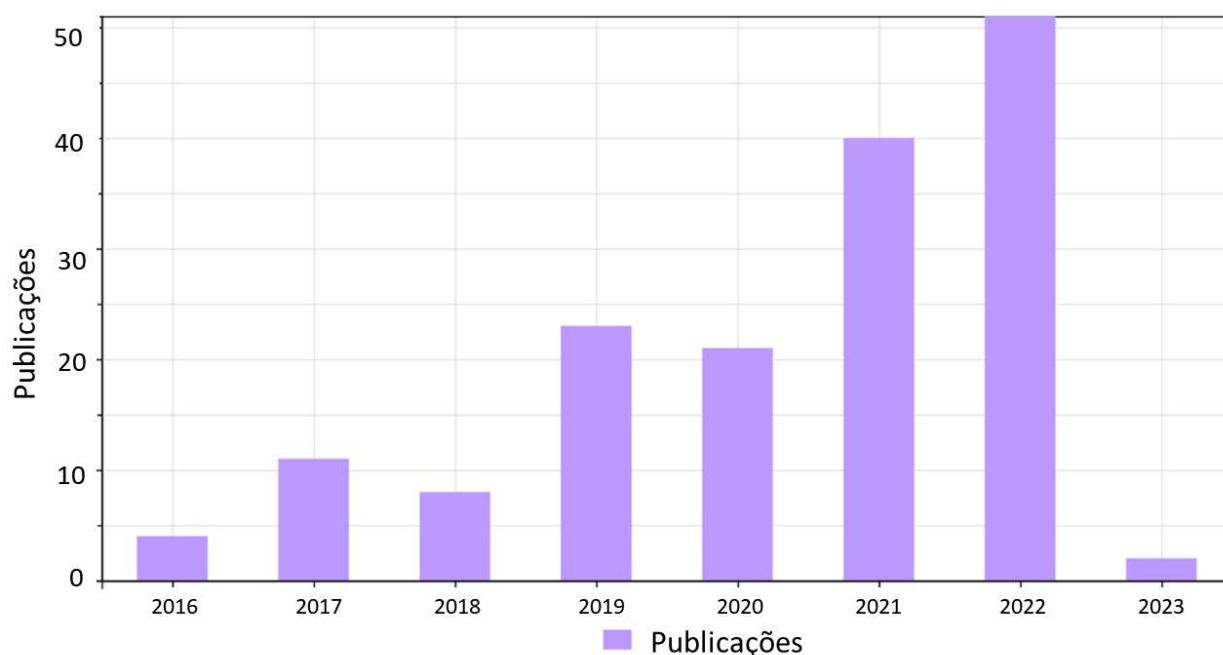


Figura 14. Número de publicações realizadas entre 2016 e 2023 relacionados a eletrodos compostos por compósitos de ZIF-67 aplicados a tecnologia dos supercapacitores (Web of Science; palavras-chave: ZIF-67 composites, supercapacitor).

A ZIF-67 é uma MOF estrutura sodalítica formada por íons cobalto (Co) coordenados a quatro átomos de nitrogênio (N) de quatro ligantes 2-metilimidazol em geometria tetraédrica que pode ser facilmente sintetizada pelo processo de co-precipitação em única etapa, alcançando áreas superficiais específicas superiores a $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, se adequadamente purificada [88]. O tamanho de seus cristais, bem como a sua morfologia é dependente do tipo de sal de cobalto, da razão molar dos reagentes, da temperatura de operação e dos solventes utilizados [89]. Diante de suas características, a ZIF-67, assim como as MOFs, possui aplicabilidade em diferentes áreas incluindo baterias e supercapacitores [90].

Considerando os eletrodos baseados em ZIF-67, quando imersos em eletrólito alcalino, acumulam carga por dupla camada elétrica e, majoritariamente, por reações redox do par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, mediado pelos íons OH^- [88]. Dessa forma, as capacitâncias obtidas com esse material podem superar 200 F g^{-1} . Por outro lado, sua baixa condutividade elétrica ($4.5 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) [91] limita o desempenho (retenção de C_{esp}) em altas densidades de corrente. A **Figura 15** traz a representação esquemática da estrutura de sodalita e das ligações coordenadas entre 2-metilimidazol e os íons Co.

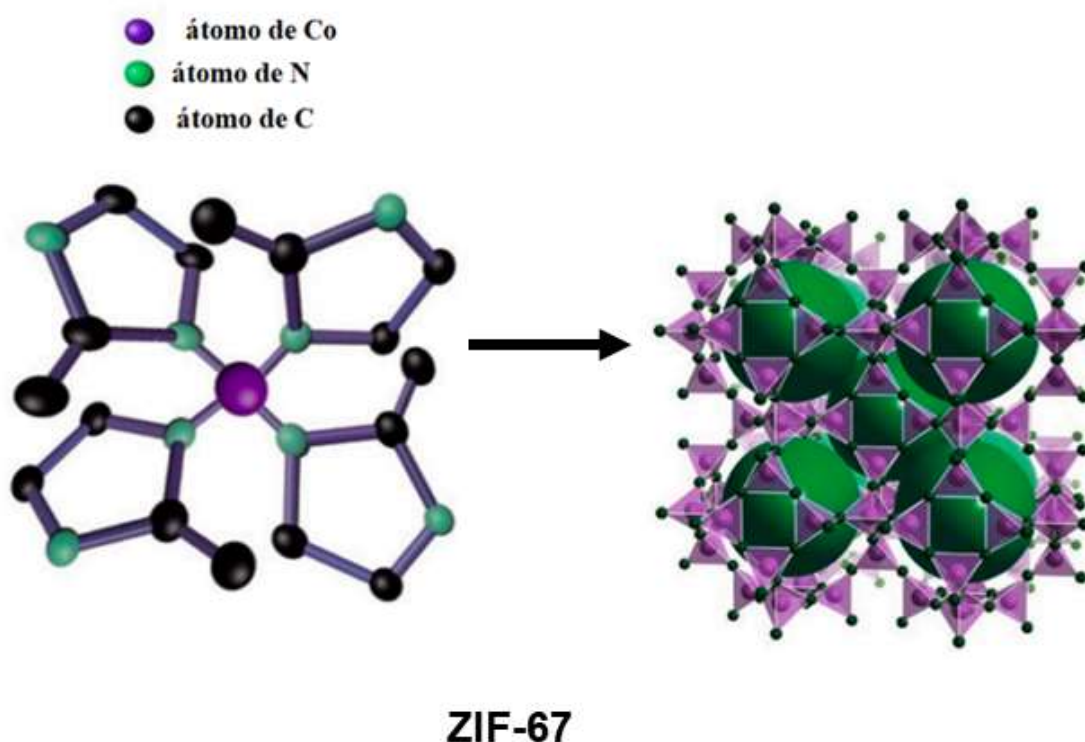


Figura 15. Representação estrutural das rede metalorgânica ZIF-67 (Adaptada) [88].

A aplicação da ZIF-67 ou de seus compósitos em SCs com eletrólitos redox tem gerado resultados promissores quanto à capacidade do material em eletrossorver espécies redox

dissolvidas no eletrólito em alta concentração. Aumentos significativos em C_{esp} e, consequentemente, da densidade de energia tem sido relatados na literatura [88]. Sundriyal et. al., por exemplo, utilizando eletrólito aquoso baseado em sulfato de sódio (Na_2SO_4) contendo 0,2 M de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em um SC com eletrodos constituídos do compósito de ZIF-67/RGO, obtiveram C_{esp} de 1453 F g^{-1} ($4,5 \text{ A g}^{-1}$) [92]. Em outro estudo, Akram et. al. construiu um SC híbrido com eletrodos compósitos de ZIF-67/nanoplaquetas de grafeno (NPG), em eletrólito aquoso contendo 1 M de Na_2SO_4 e 0,2 M de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [93]. Para essa célula, os autores relatam uma elevada C_{esp} de 1573 F g^{-1} (8 A g^{-1}).

Diante do exposto, existem poucos trabalhos que exploram a ZIF-67 como eletrodos de SCs redox. Ainda não é entendido como diferentes espécies redox ativas com estruturas, potenciais formais e propriedades físico-químicas distintas afetam as respostas eletroquímicas. Finalmente, esse trabalho visa contribuir para a tecnologia dos SCs ao avaliar a compatibilidade e o desempenho eletroquímico de diferentes espécies redox ativas ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, KI e PPD), em meio alcalino, com eletrodos baseados em ZIF-67 não modificada.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- Investigar o mecanismo, compatibilidade e desempenho eletroquímico de eletrodos de ZIF-67/NTC imersos em eletrólitos contendo diferentes aditivos redox para aplicação em supercapacitores

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar as propriedades físico-químicas e texturais da ZIF-67;
- Preparar eletrodos compósitos de ZIF-67/NTC;
- Montar de células empregando eletrólitos alcalinos contendo diferentes espécies redox ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, KI, PPD);
- Avaliar o mecanismo e desempenho eletroquímico dos eletrodos de ZIF-67/NTC imersos nos eletrólitos redox empregando medidas voltamétricas e galvanostáticas;
- Discutir e avaliar a compatibilidade entre diferentes espécies redox e eletrodos baseados em ZIF-67.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Síntese da ZIF-67

Todos os procedimentos para o preparo da rede metalorgânica ZIF-67 foram realizados pelo grupo do professor Dr. Muralee Murugesu e professor Dr. Wallace Pim da Universidade de Ottawa, Canadá. Sua execução ocorreu em condições aeróbicas, utilizando materiais recebidos pelos fornecedores comerciais Alfa Aesar, TCI e Sigma Aldrich.

De acordo com o procedimento previamente descrito por Xia et al. [94], a ZIF-67 foi sintetizada pelo método de adição lenta, em que soluções contendo 0,02 mol de 2-metilimidazol e 0,01 mol de nitrato de cobalto(II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) foram preparados em 40 mL de metanol/etanol (1:1 v/v). As duas soluções foram, sob agitação contínua, misturadas e a solução final foi mantida em temperatura ambiente por 20 h. Finalmente, o precipitado roxo formado (**Figura 16**) coletado por centrifugação foi embebido cinco vezes em etanol por 24 horas e seco a 80 °C.

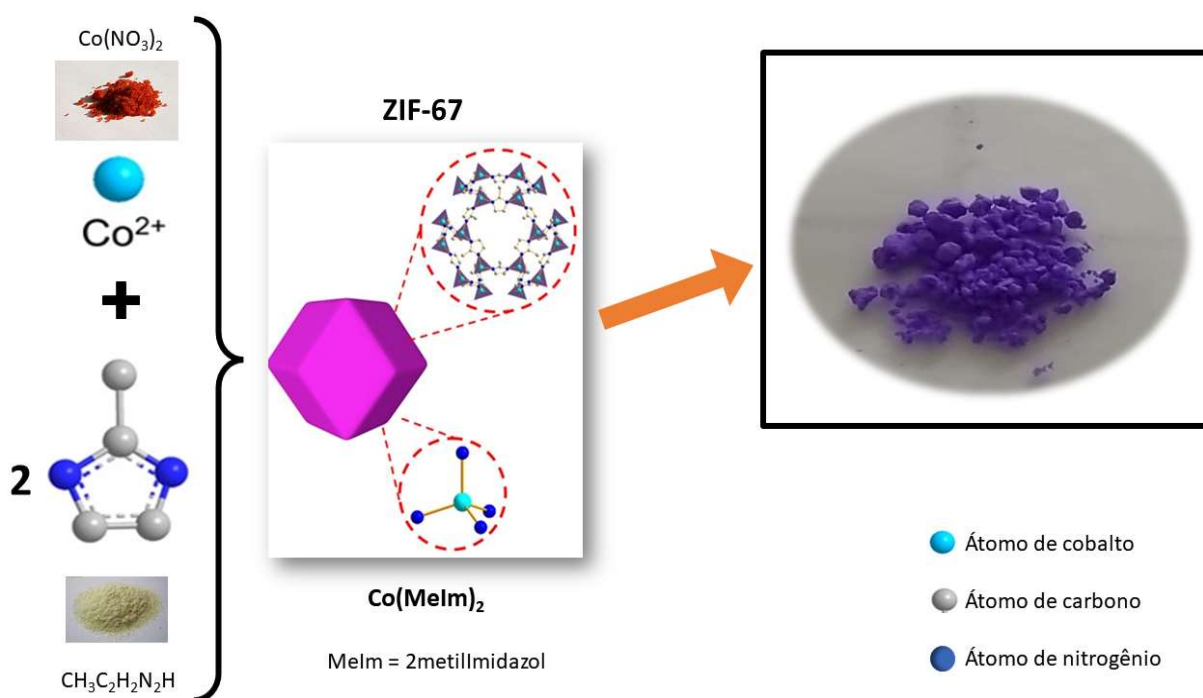


Figura 16. Representação esquemática da estrutura da ZIF-67 e imagem da ZIF-67 sintetizada [95].

3.2. Caracterização da ZIF-67

As medidas de difração de raios X de pó (DRXP) foram feitas usando um difratômetro *Rigaku Ultima IV*. Para coletar os dados o modo feixe paralelo foi empregado, utilizando radiação Cu-Ka ($\lambda = 1.541836 \text{ \AA}$) em uma faixa de 2θ entre $4 - 40^\circ$ à temperatura ambiente.

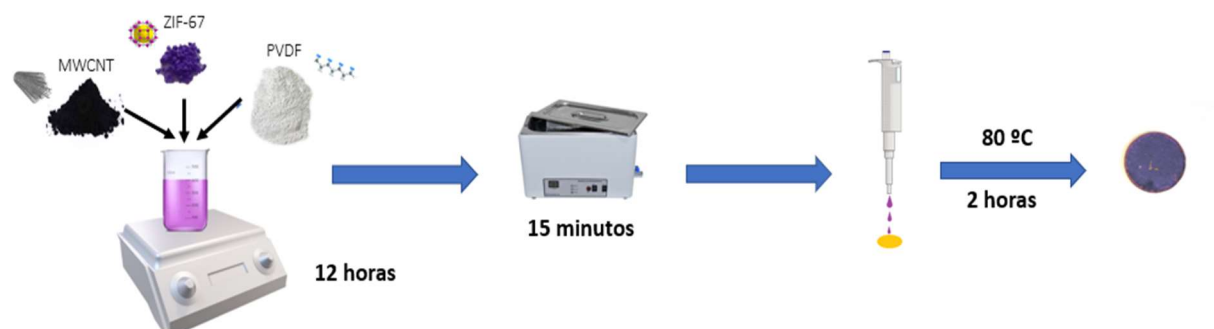
Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro *Perkin Elmer Frontier* usando o modo de refletância total atenuada. Os espectros foram registrados em modo de transmissão entre 500 e 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram coletadas em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo JEOL JSM-7500F. As amostras foram revestidas com ouro antes das análises.

As características texturais da ZIF-67 foram obtidas a partir de suas isotermas de N_2 a 77 K , realizadas no equipamento *Micromeritics 3 Flex*. A amostra foi degaseificada a 150°C por 15 h sob alto vácuo. A área superficial específica total foi determinada utilizando a equação de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), enquanto o volume de microporos, tamanho médio de poros e área superficial dos microporos foram calculados aplicando-se o modelo de *Dubinin-Radushkevich*. O volume total de poros foi obtido a partir da isoterma de N_2 na pressão parcial de $P/P_0 = 0,85$.

3.3. Preparo dos eletrodos ZIF-67/MWCNT

Os eletrodos de ZIF-67/NTC foram preparados através de uma suspensão constituída na proporção 8:1:1, de ZIF-67, MWCNT (Nanocyl NC 7000) e fluoreto de polivinilideno (PVDF), conforme apresentado no **Esquema 1**. A proporção também foi utilizada nos estudos de Zhao et al. [96] e de Cao et al. [97]. N-metil-2-pirrolidona (NMP), foi aplicado como solvente da mistura, que posteriormente foi submetida a agitação de 350 rpm pelo período de 12 h e posteriormente foi submetida a banho ultrassônico por 15 min . Por último $100 \mu\text{L}$ da suspensão foi gotejada sobre o coletor de corrente, constituído de discos de ouro com $2,26 \text{ cm}^2$, e, posteriormente, o solvente foi removido a 85°C por 12 h . Ao final, os eletrodos continham massas de aproximadamente $0,5 \text{ mg}$ de ZIF-67/NTC/PVDF.



Esquema 1. Representação esquemática do preparo dos eletrodos de ZIF-67/NTC.

3.4. Testes eletroquímicos

As caracterizações eletroquímicas foram efetuadas em células de configuração de três eletrodos, utilizando um Potenciostato/Galvanostato *Biologic VMP3* (EUA) à temperatura ambiente. Foram empregados suportes de Teflon "tipo T" (**Figura 17**), utilizando fibras de vidro como separadores.

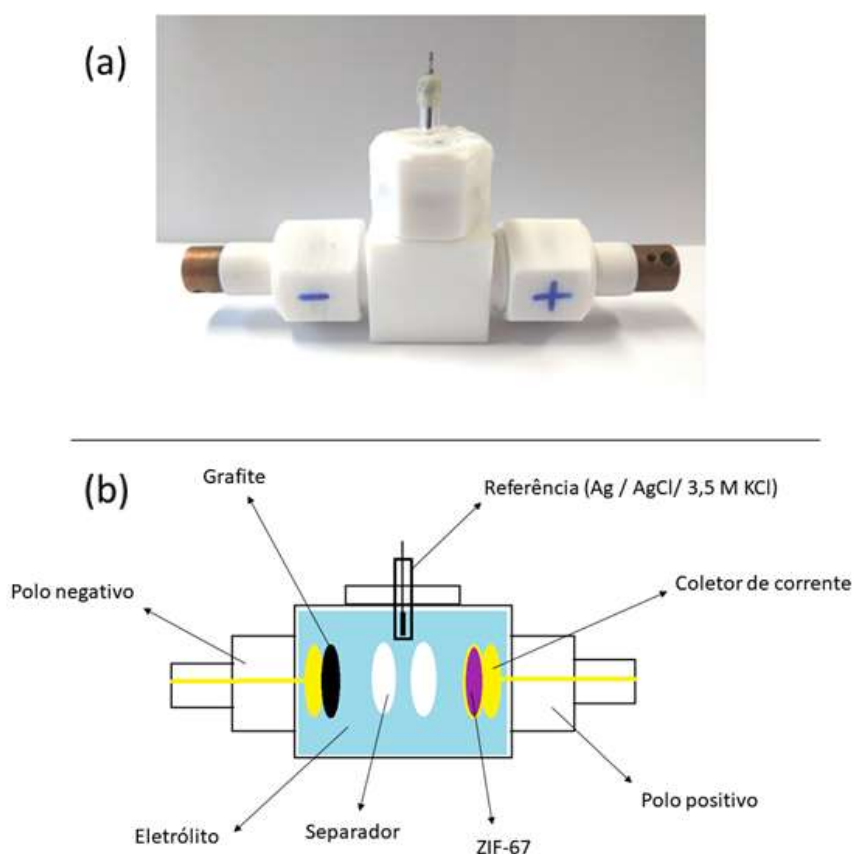


Figura 17. (a) Suporte "tipo T" utilizado para a montagem da célula eletroquímica e (b) disposição de seus principais componentes.

Os discos de ouro contendo ZIF-67/NTC foram empregados como eletrodo de trabalho (WE), grafite como contra-eletrodo (CE) e Ag/AgCl/KCl (3,5 M) como eletrodo de referência. O eletrólito padrão utilizado foi hidróxido de potássio (KOH), também empregado como suporte, ambos a uma concentração de 3,0 M.

Dois dos três eletrólitos redox utilizados nos testes foram preparados por meio da dissolução de 0,1 M hexacianoferrato de potássio(II) ($K_4[Fe(CN)_6]$) e 0,05 M p-fenilenodiamina ($C_6H_4(NH_2)_2$) em eletrólito suporte de 3 M KOH respectivamente. O terceiro eletrólito redox foi preparado com a dissolução de 0,05 M iodeto de potássio (KI) em 1 M KOH.

Os ensaios de voltametria cíclica (VC) e galvanostáticos de carga e descarga (GCD) foram realizados em velocidades de varredura de 5 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1} e com densidades de corrente de 5 A g^{-1} a 25 A g^{-1} , respectivamente. Experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, com faixa de frequência de 200 kHz a 10 mHz e amplitude de corrente alternada de 10 mV, foram realizados no potencial de circuito aberto.

A partir dos testes galvanostáticos, os parâmetros capacitância específica do eletrodo de trabalho (C_{esp}), densidades de energia específica (E_{esp}), densidade de potência específica (P_{esp}), resistência em série (RSE) equivalente e eficiência coulômbica (ε) foram calculados de acordo com as respectivas Equações (9 a 13):

$$C_{esp} = \frac{2I \int V dt_{descarga}}{V_{descarga+}^2 (m_+)} \quad (9)$$

$$E_{esp} = \frac{I \int V dt_{descarga}}{(m_+)} \quad (10)$$

$$P_{esp} = \frac{E_{esp}}{\Delta t_{descarga}} \quad (11)$$

$$RSE = \frac{V_{max,carga} - V_{max,descarga}}{I} \quad (12)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{descarga}}{\Delta t_{carga}} \times 100 \quad (13)$$

onde: I é a corrente utilizada; $V_{descarga+}$ é o potencial do eletrodo de trabalho; m_+ é a massa ativa do eletrodo de trabalho; $\Delta t_{descarga}$ é o tempo de descarga; $V_{max,carga}$ é o potencial máximo atingido pelo SC na carga; $V_{max,descarga}$ é o potencial máximo atingido pelo SC na descarga; Δt_{carga} é o tempo de carga.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da ZIF-67

A identidade estrutural da ZIF-67 sintetizada foi confirmada pelas medidas de DRXP (Figura 18 (a)) e pelo espectro de FTIR (Figura 18 (b)).

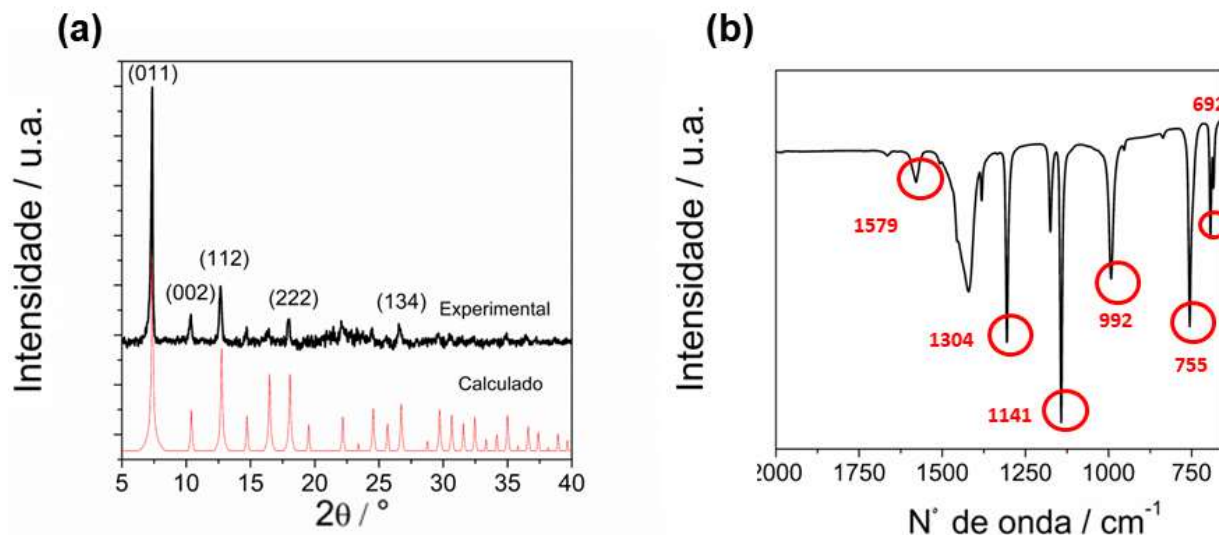


Figura 18. (a) Difratoograma de raio-X obtido pelo método do pó (experimental e calculado CCDC); e (b) espectro FTIR da ZIF-67 sintetizada.

O padrão de difração de raio-X obtido para ZIF-67 (experimental) apresenta picos em $2\theta = 7,36^\circ, 10,36^\circ, 12,68^\circ, 18,02^\circ, 26,54^\circ$, atribuídos aos planos (011), (002), (112), (222), (134), respectivamente. Esse padrão está de acordo com o padrão correspondente à estrutura de sodalita da ZIF-67 registrada no *Cambridge Crystallographic Database Center* (CCDC, 671073 - calculado). Além disso, ele é consistente com os dados relatados na literatura como por exemplo, os padrões de DRX expostos nos estudos de Zhang et al. [98], Zhang et al. [99] e Cao et al. [97].

Para o espectrograma de infravermelho obtido para a ZIF-67, atribuiu-se as bandas aos modos vibracionais relacionados ao ligante 2-metilimidazol. As bandas centradas em 1579 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento C=N e C=C do ligante. As vibrações do anel imidazólico no plano são identificadas em 1304 (estiramento N-H), 1141 (estiramento C-N) e 992 cm^{-1} (deformação angular C-N). O estiramento das ligações C=N corresponde ao sinal em 755 cm^{-1} . A vibração de flexão do anel imidazólico também pode ser identificada em 692 cm^{-1} . Seus principais sinais corroboram com outros estudos previamente publicados por Hu. et al. [100], Ediati et al. [101] e Barjola et al. [102]. É interessante observar que o modo vibracional

correlacionado ao metal-ligante (Co-N) não foi identificado no espectrograma por ser um sinal percebido em um número de onda menor (425 cm^{-1}) ao intervalo em que foi realizado a análise [103]

A morfologia da ZIF-67 foi avaliada por MEV (**Figura 19 (a)**) enquanto suas propriedades texturais foram obtidas através das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (**Figura 19 (b)**).

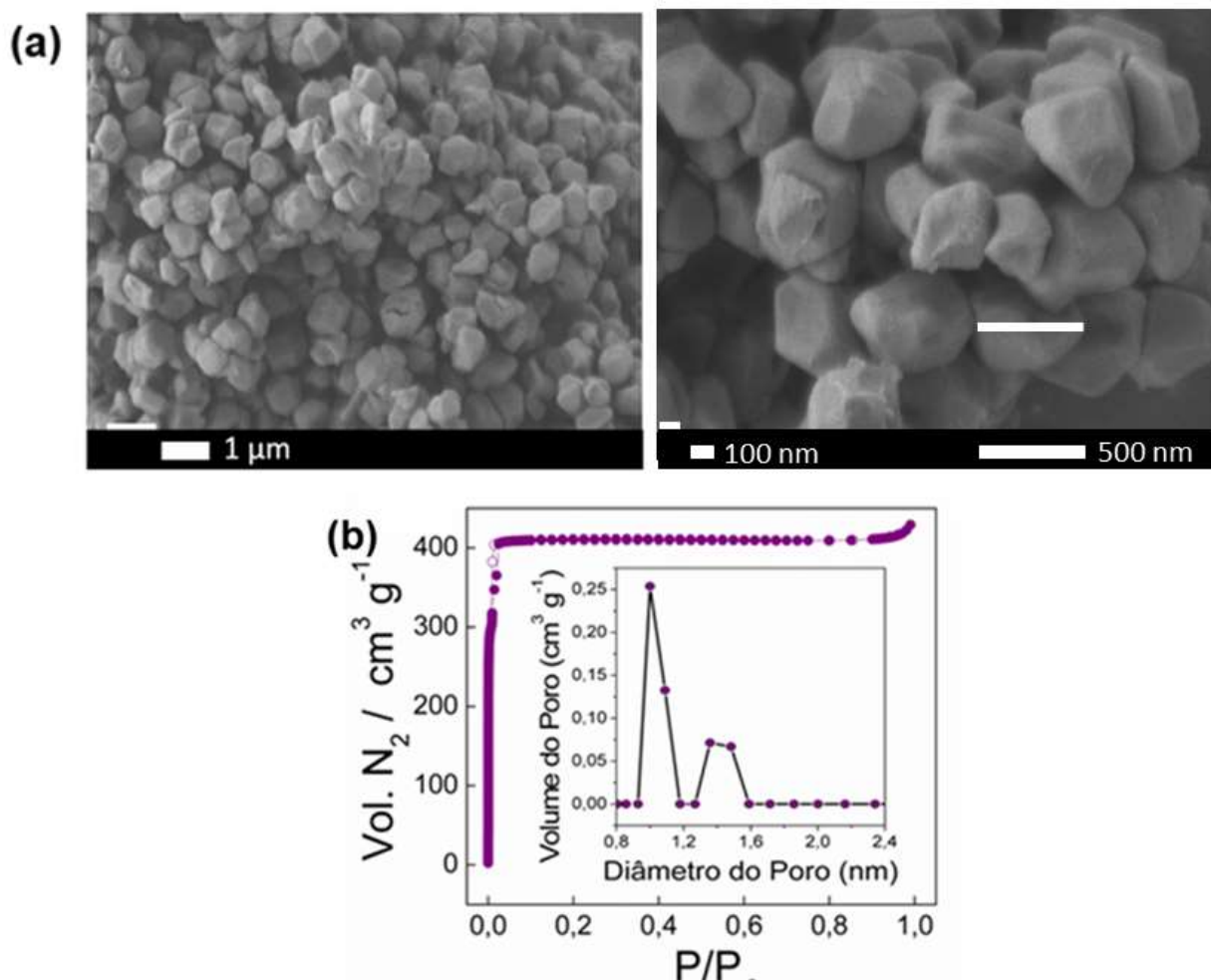


Figura 19. (a) Imagens obtidas por MEV em diferentes magnificações e (b) isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para a ZIF-67.

A imagem obtida por MEV para a ZIF-67, revela que o material é composto de partículas com formato poliédrico que apresenta tamanhos ao redor de 500 nm calculados a partir do software *Image J*. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram utilizadas para avaliação das propriedades texturais, uma vez que os parâmetros calculados são fundamentais para o emprego das MOFs como eletrodos de supercapacitores. Nota-se que a isoterma da ZIF-67 possui perfil do tipo I (segundo classificação IUPAC) [41], indicando processo de adsorção

em monocamada. A formação do “joelho” na região de baixas pressões parciais tem ângulo próximo a 90° e atesta uma estrutura porosa homogênea, característica de materiais cristalinos como a ZIF-67 [98]. A partir dessa isoterma, a área superficial específica (A_{BET}), área superficial de microporos (A_{micro}), o volume total de poros (V_{total}), o volume total de microporos (V_{micro}) e o diâmetro médio de poro (L_0) foram calculados pelos métodos BET e Dubinin-Radushkevich (**Tabela 1**).

Tabela 1- Parâmetros texturais da ZIF-67

A_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	L_0 (nm)
1350	1190	0,63	0,56	0,94

A ZIF-67 empregada neste trabalho apresenta A_{BET} de $1350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e V_{total} de $0,63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Além disso, 88% de A_{BET} e de V_{total} provém de microporos ($A_{\text{micro}} = 1190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $V_{\text{micro}} = 0,56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Esses resultados também corroboram com o diâmetro médio de poro, calculado em 0,94 nm (modelo de Dubinin-Radushkevich) e com a distribuição de tamanho de poros, calculada pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que revela um diâmetro de poro dominante de 1 nm entre uma distribuição que varia de 0,9 até 1,6 nm (**Figura 19 (b)** – inserida).

É importante destacar que os valores de A_{BET} e V_{total} encontrados na literatura para este material apresentam grandes variações. Isso é devido à incompleta remoção de solvente ou de contaminantes retidos na estrutura porosa (próprio ligante não complexado) da ZIF-67 após a etapa de síntese. A **Tabela 2** resume os valores de A_{BET} e V_{total} para a ZIF-67 encontrados em outros trabalhos relatados na literatura. Os maiores valores encontrados neste trabalho, para essas propriedades texturais, atestam o êxito no procedimento de purificação empregado.

Tabela 2 - Área superficial específica e volume total para ZIF-67 relatados em outros trabalhos publicados.

$A_{BET} / m^2 g^{-1}$	$V_{total} / (cm^3 g^{-1})$	Referências	
1079,20	0,830	Ediati	[101]
800,00	0,436	Xiao et al.	[104]
734,00	0,340	Dehghan et al.	[105]
609,97	0,462	Ahmadi et al.	[106]
1350,00	0,630	Este trabalho	

4.2 Avaliação do mecanismo de acúmulo de carga e desempenho do eletrodo de ZIF-67/NTC imerso em eletrólito aquoso 3 M KOH

Nessa seção, o eletrodo de ZIF-67/NTC foi avaliado por medidas de VC e GCD quando imerso em 3 M KOH. As VCs (**Figura 20 (a)**) foram realizadas em diferentes velocidades de varredura ($5 - 100 \text{ mV s}^{-1}$) e na janela de potencial entre $-0,9 \text{ V}$ e $+0,2 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag/AgCl}/3.5 \text{ M KCl}$). O perfil dos voltamogramas revela um mecanismo de acúmulo de carga híbrido, com a formação de dupla camada elétrica preponderante entre os potenciais de $-0,9 \text{ V}$ até $-0,3 \text{ V}$ e com a presença do sinal faradáico centrado em $-0,02 \text{ V}$. A origem do sinal é devido à reação do par redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, mediada pelo ânion OH^- , em um processo eletroquímico *quase-reversível*. A reação faradáica também é responsável pelos desvios do perfil triangular típico de materiais puramente capacitivos, observados nas curvas galvanostáticas (**Figura 20 (b)**). As curvas GCD foram obtidas em diferentes densidades de corrente ($5 - 25 \text{ A g}^{-1}$) e, a partir delas, foram calculados os parâmetros capacitância específica, a e ϵ e a RSE, resumidos na **Tabela 3**.

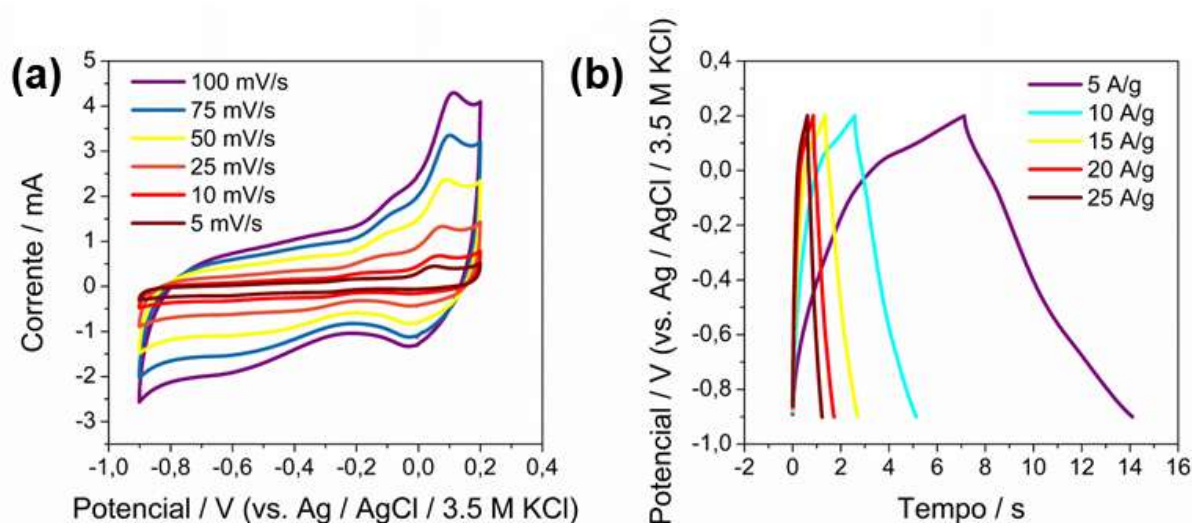


Figura 20. (a) Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (5 – 100 mV s^{-1}) e (b) curvas galvanostáticas obtidas em diferentes densidades de corrente (5 – 25 A g^{-1}) para o eletrodo ZIF-67/NTC embebido em 3 M KOH.

Tabela 3 – Valores da capacitância específica, de resistência em série equivalente e de eficiência coulômbica para o eletrodo ZIF-67/NTC imerso em 3 M KOH.

Densidade de Corrente (A g^{-1})	C_{esp} (F g^{-1})	RSE (Ω)	E (%)
25	11,68	3,55	99,48
20	13,05	3,51	99,30
15	15,40	3,57	99,10
10	19,28	3,44	98,81
05	26,71	3,22	97,85

Os valores de RSE para a célula eletroquímica contendo o eletrodo ZIF-67/NTC são inferiores a 4Ω em todas as densidades de corrente avaliadas, indicando baixa resistividade dos componentes e baixa resistência de contato no sistema [107]. Os valores de ϵ acima de 95% revelam também que o eletrodo é estável, ou seja, na faixa de potenciais de operação empregada não há favorecimento de reações de decomposição do eletrólito ou do eletrodo [68]. Por outro lado, os valores de C_{esp} são baixos e limitados a $26,71 \text{ F g}^{-1}$ à 5 A g^{-1} , sendo comparáveis a materiais de carbono que operam exclusivamente com mecanismo de dupla camada elétrica em meio aquoso [108]. Além disso, nota-se que esses valores de capacitância específica de eletrodo são menores quando relacionados à C_{esp} de outras redes metalorgânicas que já foram

previamente relatadas na literatura. Por exemplo, Shao et al. alcançou valores superiores a 170 F g^{-1} para eletrodos baseados em Co-MOF embebidos em eletrólito alcalino (3 M KOH) [109].

4.4 Avaliação do desempenho eletroquímico do eletrodo ZIF-67/NTC imerso em eletrólitos redox

Embora os eletrodos baseados em ZIF-67 entreguem baixa C_{esp} , em eletrólitos convencionais, o uso de aditivos redox é uma excelente alternativa para superar essa limitação. Esses aditivos são dissolvidos em alta concentração no eletrólito e podem transferir elétrons na interface eletrodo/eletrólito. Entretanto, os eletrodos devem ter a capacidade de eletrossorver esses aditivos e eletrocatalizar suas reações redox. Neste trabalho foram empregados como aditivos as espécies $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, PPD e KI, que são eletroquimicamente ativas em meio alcalino. Para avaliar a compatibilidade e desempenho eletroquímico dos eletrodos de ZIF-67/NTC com esses aditivos, medidas voltamétricas foram inicialmente empregadas (**Figura 21**).

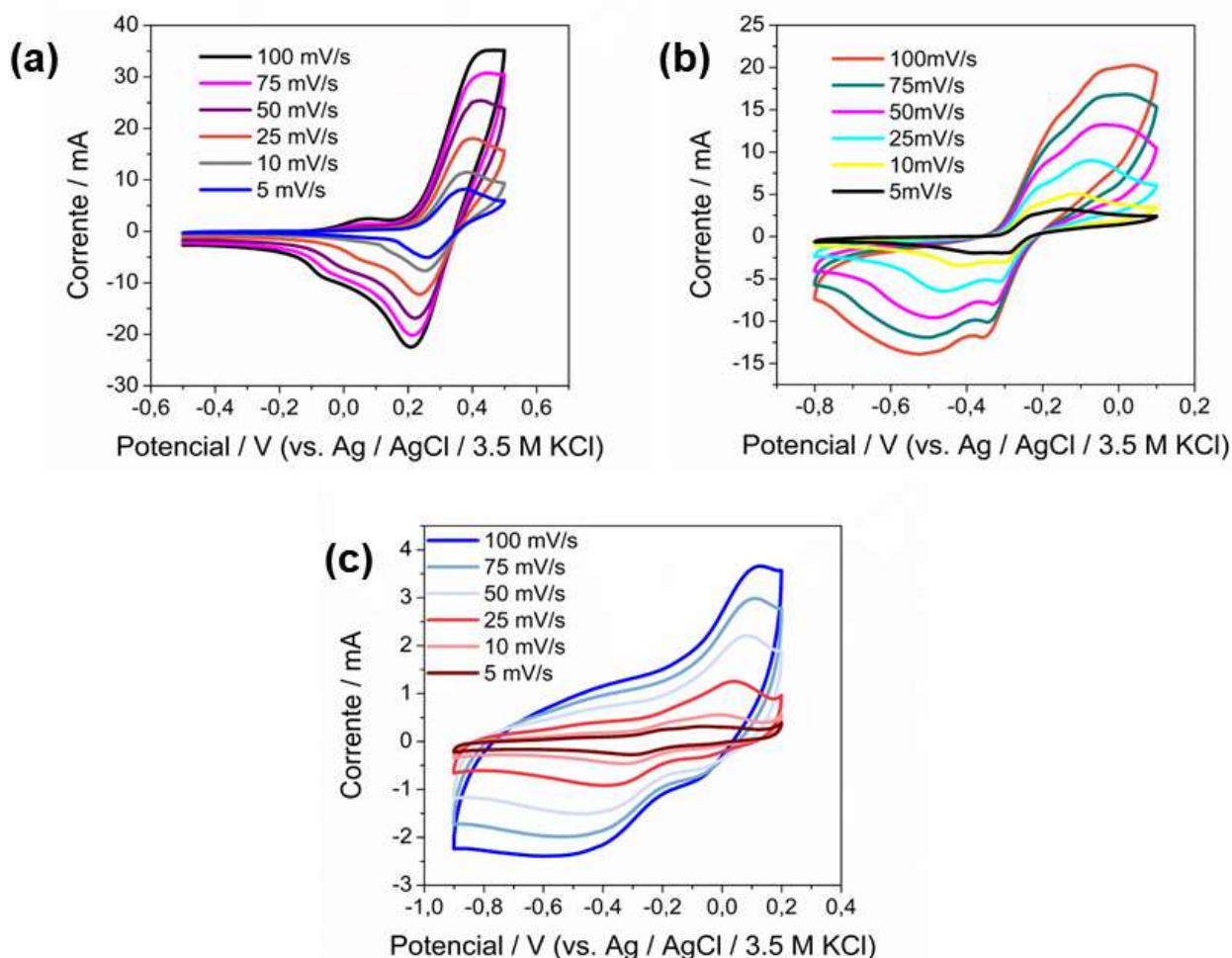


Figura 21. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo ZIF-67/NTC imerso em: (a) 1 M $K_4[Fe(CN)_6]/3$ M KOH; (b) 0,05 M PPD/3 M KOH; (c) 0,05 M KI/1 M KOH;

Empregando os diferentes aditivos redox, nota-se um significativo aumento na intensidade das correntes faradáicas observadas nos voltamogramas. A adição de $K_4[Fe(CN)_6]$ (**Figura 21 (a)**), resulta nos sinais mais intensos relativo ao par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, em um processo de um elétron, centrado em + 0,31 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl). A PPD (**Figura 21 (b)**) também é um composto ativo e têm-se um processo de dois elétrons referente ao par PPD^0/PPD^{-2} , centrado em - 0,26 V. Para a célula que contém KI, a combinação de eletrólitos utilizada nesse trabalho (0,05 M KI/1 M KOH) foi otimizada no estudo de Sankar et. al.[110], que empregou óxido de grafeno reduzido como eletrodo, obtendo um maior valor de C_{esp} ($500 F g^{-1}$). Contudo, para os eletrodos de ZIF-67 (**Figura 19 (c)**), a transferência de elétrons das espécies de iodo ocorre em menor extensão, com o aparecimento de picos redox com baixas intensidades de corrente centrados em -0.17 V (vs. Ag/AgCl/3.5 M KCl). A **Figura 20** abaixo apresenta as reações redox envolvidas para os três aditivos estudados.

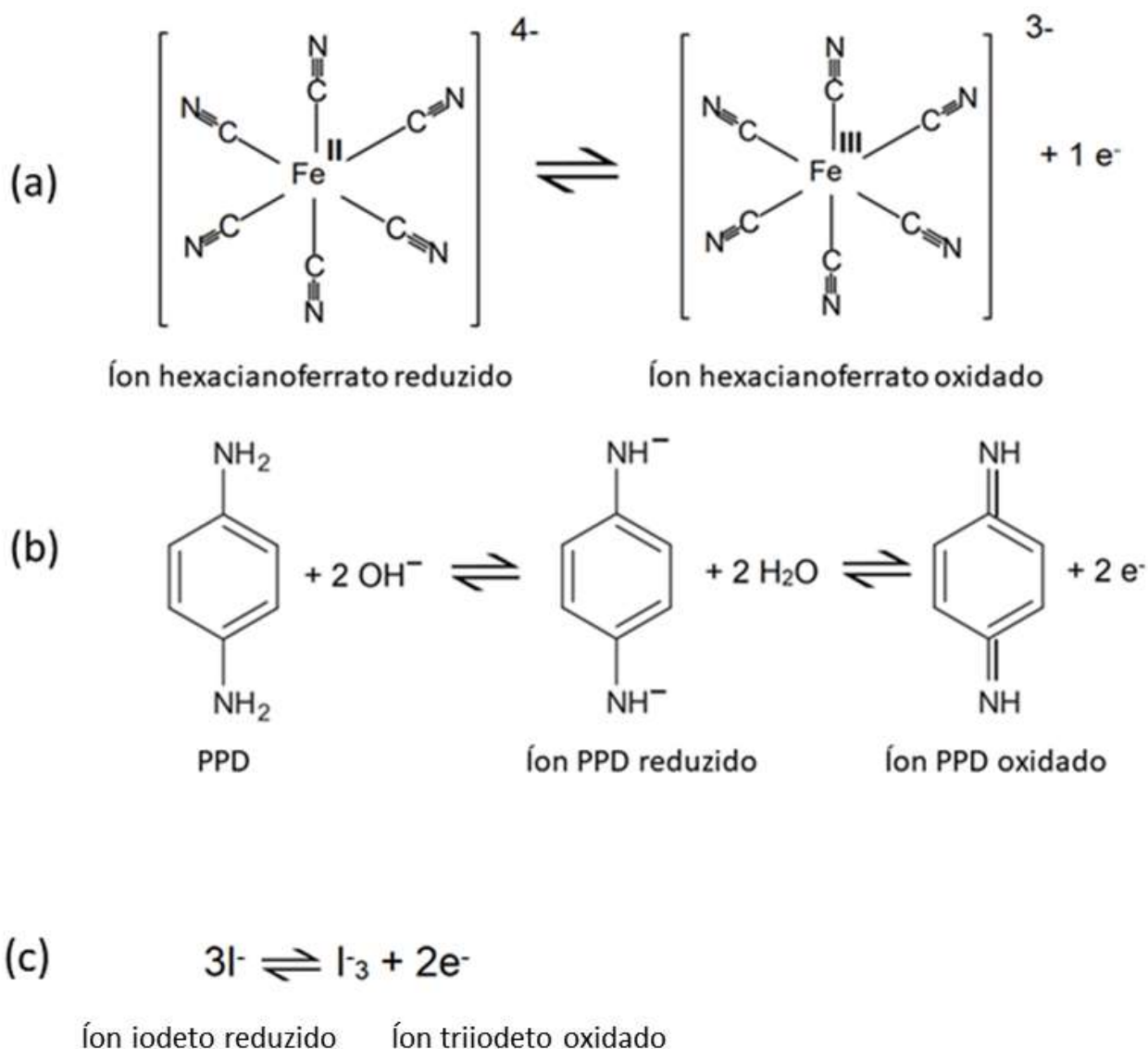


Figura 22. Reações de oxirredução para os aditivos (a) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b) PPD e (c) KI.

As curvas galvanostáticas de carga e descarga para as células contendo os aditivos redox são apresentadas na **Figura 23 (a, b e c)** e foram obtidas em diferentes densidades de corrente ($5\text{-}25 \text{ A g}^{-1}$). Comparando-as com as curvas obtidas sem aditivos (**Figura 20 (b)**), nota-se que quando o mecanismo faradáico prevalece tem-se um aumento significativo nos tempos de carga/descarga. Isso, conseqüentemente, refletirá em maiores valores de capacitância específica que foram calculadas e apresentadas na **Figura 23 (d)**.

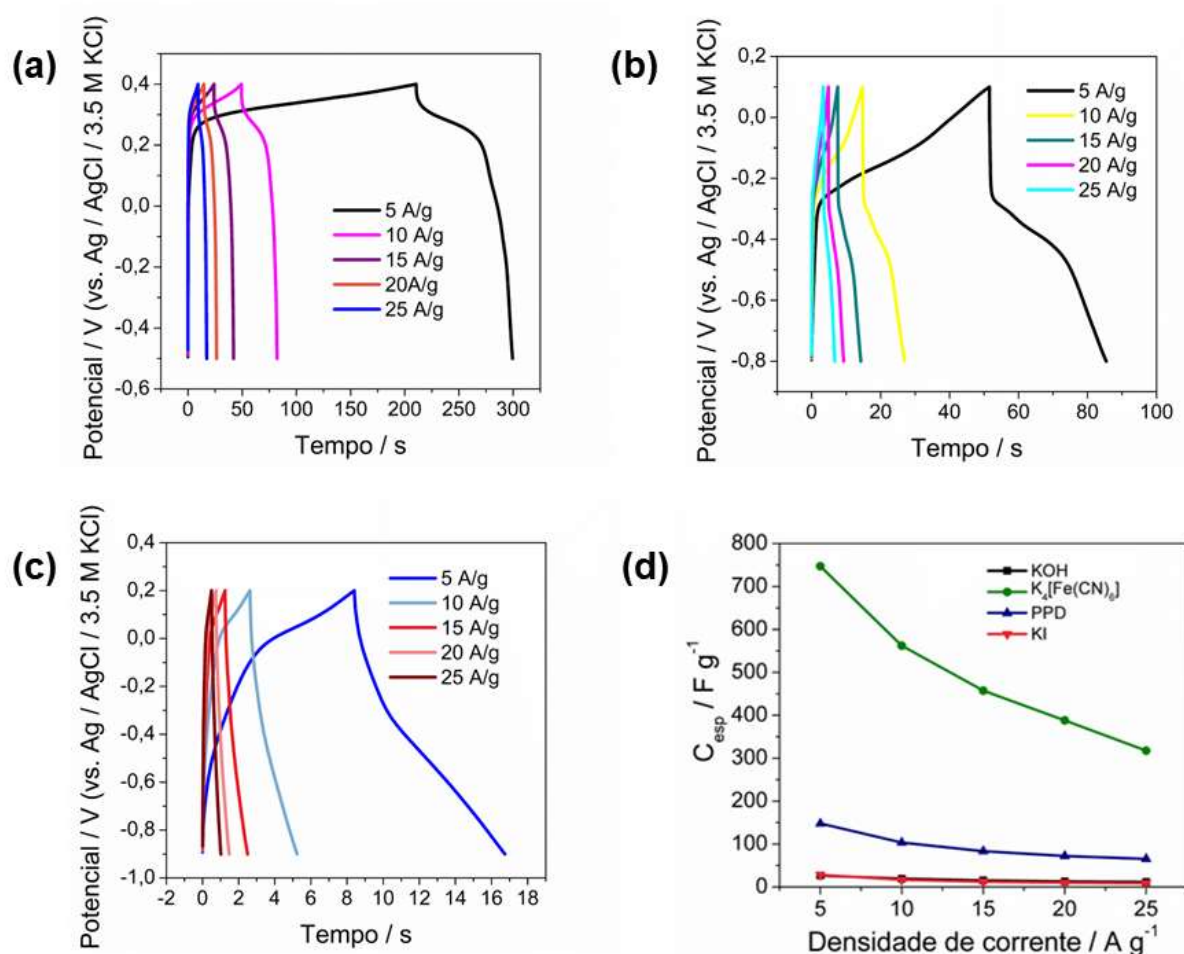


Figura 23. Curvas GCD entre 5 - 25 A g⁻¹ obtidas para o eletrodo de ZIF-67/NTC embebido em (a) 1 M $K_4[Fe(CN)_6]$ /3 M KOH; (b) 0,05 M PPD/3 M KOH; (c) 0,05 M KI/1 M KOH; (d) Variação da capacitância específica com a densidade de corrente.

A célula que emprega eletrólito contendo $K_4[Fe(CN)_6]$ (**Figura 23 (a)**) exibe *plateaus* entre 0,28 – 0,4 V (carga) e 0,31 – 0,21 V (descarga). Para a célula que contém PPD (**Figura 23 (b)**), esses *plateaus* aparecem entre -0,26 – 0,1 V (carga) e -0,26 – -0,45 V (descarga). Em todos os casos, nesses intervalos de potenciais predominam os processos faradáicos oriundos dos aditivos redox e corroboram com os potenciais formais encontrados nos voltamogramas (**Figura 21 (a) e (b)**). Considerando a célula que contém KI (**Figura 23 (c)**), nota-se que as curvas GCD e os tempos de carga/descarga não diferem significativamente da célula construída sem o eletrólito redox. Ao que concerne a C_{esp} (**Figura 23 (d)**), os maiores valores foram obtidos para o sistema construído com o aditivo $K_4[Fe(CN)_6]$. Na mais baixa densidade de corrente avaliada (5 A g⁻¹) a C_{esp} alcançou 747,1 F g⁻¹.

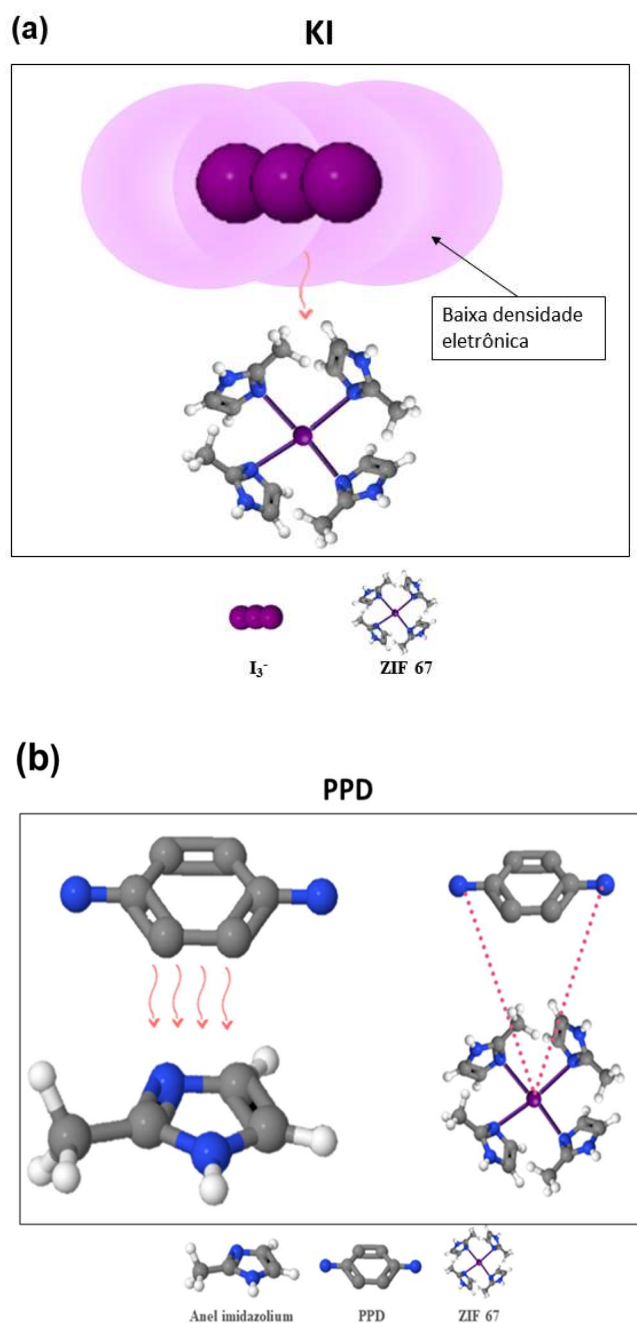
Em razão aos poucos estudos relatados de eletrodos de SCs baseados em compósitos de ZIF-67 embebidos em eletrólitos que continham aditivos redox, a devida comparação dos valores de C_{esp} foram executadas para sistemas que empregam o mesmo eletrólito redox [68]. Diante desse exposto, nota-se que a capacitância específica do SC que contém como aditivo $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ atingiu valores superiores aqueles reportados na literatura. Por exemplo, no trabalho de Alvarenga et al., empregando eletrodos baseados em *Buckypapers* de nanofibras de celulose/NTC, as capacitâncias específicas relatadas alcançaram $167,6 \text{ F g}^{-1}$ ($4,42 \text{ mA cm}^{-2}$) [111]. Su et al. empregou eletrodos de hidróxidos duplos lamelares de Co-Al e alcançou C_{esp} de 317 F g^{-1} (2 A g^{-1}) [112]. Já no estudo de Sayyed et. al., C_{esp} de $434,2 \text{ F g}^{-1}$ (2 mV s^{-1}) foi obtida empregando eletrodos de óxidos de manganês [113].

Para a célula baseada em ZIF-67/NTC contendo PPD, os valores de C_{esp} também foram significativamente maiores em relação a célula sem aditivo, alcançando $148,0 \text{ F g}^{-1}$ a $5,0 \text{ A g}^{-1}$). Por fim, refletindo os tempos observados nas curvas GCD, a utilização do KI não implicou no aumento significativo da C_{esp} que se limitou a $28,2 \text{ F g}^{-1}$ a 5 A g^{-1} , atestando para a incompatibilidade desse aditivo para uso com eletrodos de ZIF-67.

Considerando a maior densidade de corrente utilizada de 25 A g^{-1} observado na **Figura 23 (d)**, os eletrodos de ZIF-67/NTC imersos em $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, PPD e KI, apresentaram capacitância específica $317,5 \text{ F g}^{-1}$, $65,5 \text{ F g}^{-1}$ e $8,9 \text{ F g}^{-1}$, respectivamente. A provável baixa condutividade inerente a ZIF-67 seja o fator limitante comum em todas as células que limita a transferência de carga em correntes mais altas.

Por ser um material com muitos sítios ativos (com alta densidade eletrônica), a ZIF-67 possui alta capacidade de adsorção para diversas espécies [98]. As espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ possuem maior valência e pode-se inferir a adsorção destes íons sobre a superfície e no interior da estrutura da ZIF-67 seja favorecida por forças eletrostáticas e, consequentemente, gerando maiores capacitâncias. Por outro lado, não é possível entender a origem do maior acúmulo na célula que contém PPD em relação à que contém as espécies de iodo somente pelo mecanismo eletrostático. Pode-se inferir para o ânion iodeto que a baixa adsorção ou complexação dessas espécies é devido à sua baixa densidade eletrônica, conforme representado no **Esquema 2 (a)**. Por outro lado, a molécula de PPD pode interagir com ZIF-67 por diferentes mecanismos. Por possuir uma estrutura aromática e pares de elétrons livres no grupo funcional amina, a PPD permite a realização de interações do tipo empilhamento π - π com os ligantes 2-metilimidazol, até a coordenação com centros metálicos, em reações ácido-base de Lewis como demonstrado no **Esquema 2 (b)**. Essas diferentes possibilidades de interações

entre compostos orgânicos com a ZIF-67 também têm sido relatadas em diversos estudos previamente publicados [98,114,115].



Esquema 2. Representação esquemática da interação dos aditivos redox com ZIF-67: (a) KI, (b) PPD.

Embora conhecer a C_{esp} seja importante para a avaliação do uso de ZIF-67 como eletrodo em SC redox, é importante avaliar as eficiências coulômbica (ϵ), autodescargas e ciclabilidade. Para isso, a ciclabilidade dos eletrodos de ZIF-67/CNT foi explorada por medidas galvanostáticas para os sistemas contendo $K_4[Fe(CN)_6]$ e PPD. Enfatiza-se aqui que a célula

que continha o aditivo KI não foi avaliada sobre esses parâmetros devido a sua baixa capacidade de acúmulo de carga. Logo, as retenções de capacitância ao longo dos ciclos são apresentadas na **Figura 24 (a)**.

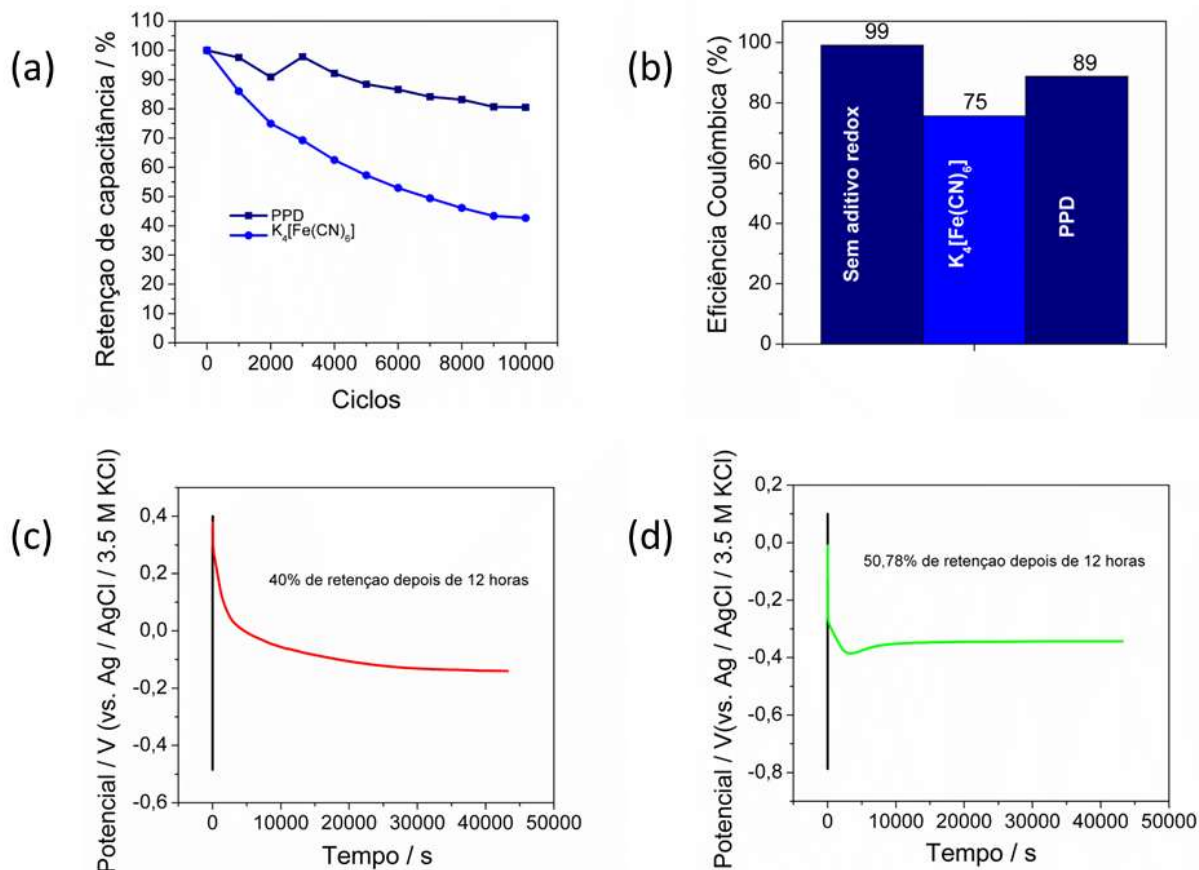


Figura 24. (a) Retenção de capacitância em função do número de ciclos galvanostáticos (15,0 A g⁻¹) e (b) eficiências coulômbicas para as células contendo $K_4[Fe(CN)_6]$ e PPD; (c) Perfis de autodescarga do eletrodo ZIF-67/NTC imersos em 0,1 M $K_4[Fe(CN)_6]$ /3,0 M KOH.

Após ser submetida a 10.000 ciclos, a célula contendo PPD (79%) exibiu retenção de capacitância superior em relação à que continha $K_4[Fe(CN)_6]$ (42%) (**Figura 24 (a)**). Além disso, esse resultado corroborou com as ϵ (**Figura 24 (b)**) obtidas a 15 A g⁻¹, no qual a célula sem aditivos redox operou com eficiências de 99%, enquanto ao adicionar a PPD e $K_4[Fe(CN)_6]$ as eficiências são reduzidas para 89% e 75% respectivamente. Esse comportamento indica que a concentração de espécies ativas na interface do eletrodo é reduzida após a oxidação (ao final da etapa de carga). Na tentativa de entender esse resultado, medidas de autodescarga também foram avaliadas em potencial de circuito aberto. Após 12 horas, nota-se maior queda de potencial para a célula contendo $K_4[Fe(CN)_6]$ (**Figura 24 (c)**) em relação à que contém PPD

(Figura 24 (d)). Isso indica que, apesar do maior número de espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ formadas sobre a interface do eletrodo após a carga, esses íons estão fracamente eletrossorvidos e podem se difundir mais rapidamente para o seio do eletrólito, causando a redistribuição de carga e, consequentemente, queda de potencial.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado o desempenho e a compatibilidade de eletrodos compostos por ZIF-67/NTC embebidos em eletrólitos contendo diferentes espécies redox ativas. Diferente dos eletrodos convencionais de carbono, as interações das espécies redox com a interface ZIF-67 são mais complexas e a transferência de elétrons não é favorecida para todos os compostos. Os testes eletroquímicos revelaram que a ZIF-67 favorece as reações redox das espécies oriundas do $K_4[Fe(CN)_6]$. Para esse aditivo, os maiores valores de capacitância específica foram obtidos ($747,1 \text{ F g}^{-1}$ a $5,0 \text{ A g}^{-1}$). Além disso, observou-se com a PPD, que uma espécie capaz de realizar interações intermoleculares favoráveis com a rede metalorgânica também possui a transferência de elétrons favorecida, com maior eficiência coulômbica, menor autodescarga e, consequentemente, maior ciclabilidade. Por outro lado, para as espécies de iodo, sua baixa densidade eletrônica desfavorece a interação ou complexação com a ZIF-67, refletindo em valores de C_{esp} similares aos da célula construída com o eletrólito convencional ($26,0 \text{ F g}^{-1}$ a $5,0 \text{ A g}^{-1}$).

Visto que poucas são as pesquisas que englobam o estudo de eletrodos baseados em compósitos de ZIF-67 imersos em eletrólito redox, espera-se que este trabalho possa contribuir com a comunidade acadêmica ao sugerir a utilização das espécies ativas com maior afinidade para ZIF-67 e que são menos propensas a sofrer redistribuição de carga, uma vez que são as mais promissoras para superar a baixa capacitância específica dos eletrodos baseados em ZIF-67. Além disso, ainda há a necessidade de investigações do desempenho eletroquímico em células completas de supercapacitores.

REFERÊNCIAS

- [1] Electricity consumption, World 1990-2019, IEA. (2020e1). <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20consumption&indicator=TotElecCons> (accessed February 24, 2022).
- [2] Dados - Matriz Energética, FGV - Energ. (2019). <https://fgvenergia.fgv.br/dados-matriz-energetica> (accessed March 4, 2022).
- [3] World Energy Outlook - 2021, Int. Energy Agency - IEA. (2021). <https://iea.blob.core.windows.net/assets/ed3b983c-e2c9-401c-8633-749c3fefb375/WorldEnergyOutlook2021.pdf> (accessed October 19, 2021).
- [4] Balanço energético nacional - Relatório Síntese 2021, (2021). https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-588/BEN_S%C3%ADntese_2021_PT.pdf (accessed October 20, 2021).
- [5] Brasil aumentou em 121% emissões de CO2 por uso de termelétricas em 2021, CNN Bras. (2021). <https://www.cnnbrasil.com.br/nacional/brasil-aumentou-em-121-emissoes-de-co2-por-uso-de-termeletricas-em-2021/>.
- [6] L. Losekann, A. Tavares, TRANSIÇÃO ENERGÉTICA E POTENCIAL DE COOPERAÇÃO NOS BRICS EM ENERGIAS RENOVÁVEIS E GÁS NATURAL, (2021). https://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/TDs/td_2680_subs.pdf (accessed March 8, 2022).
- [7] P.J. Grbovic', Ultra-capacitors in power conversion systems : applications, analysis, and design from theory to practice, 1st ed., John Wiley & Sons Ltd, UK, 2014.
- [8] C. Das, O. Bass, G. Kothapalli, T. Mahmoud, D. Habibi, Overview of energy storage systems in distribution networks: Placement, sizing, operation, and power quality, Renew. Sustain. ENERGY Rev. 91 (2018) 1205–1230. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.068>.
- [9] S. Morozumi, The Results of Applications of Energy Storage Systems for New Energy by the Demonstration Projects of NEDO, ECS Trans. 16 (2009) 1–16. <https://doi.org/10.1149/1.3110078>.

- [10] P.K. Shen, C.-Y. Wang, S.P. Jiang, X. Sun, J. Zhang, *Electrochemical ENERGY Advanced Materials and Technologies*, CRC Press, USA, 2016.
- [11] J.-M. Tarascon, P. Simon, *Electrochemical Energy Storage*, ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc, UK, USA, 2015.
- [12] V.S. Bagotsky, A.M. Skundin, Y.M. Volfkovich, *Electrochemical power sources : batteries, fuel cells, and supercapacitors*, 1st ed., Wiley & Sons Ltd, USA, 2015.
- [13] V. Martins, H. Neves, I. Monje, M. Leite, P. De Oliveira, R. Antoniassi, S. Chauque, W. Morais, E. Melo, T. Obana, B. Souza, R. Torresi, An Overview on the Development of Electrochemical Capacitors and Batteries - part II, *An. Acad. Bras. Cienc.* 92 (2020). <https://doi.org/10.1590/0001-3765202020200800>.
- [14] Y. Kwok, Y. Wang, M. Wu, F. Li, Y. Zhang, H. Zhang, D. Leung, A dual fuel microfluidic fuel cell utilizing solar energy and methanol, *J. POWER SOURCES.* 409 (2019) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.095>.
- [15] R.-S. Liu, *Electrochemical technologies for energy storage and conversion*, 2nd ed., Wiley-VCH, 2012.
- [16] J. Lach, K. Wrobel, J. Wrobel, P. Podsadni, A. Czerwinski, Applications of carbon in lead-acid batteries: a review, *J. SOLID STATE Electrochem.* 23 (2019) 693–705. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-04174-5>.
- [17] K. Kore, P. Tandale, S. Rondiya, S. Jathar, B. Bade, M. Nasane, S. Barma, D. Nilegave, N. Kurhe, S. Jadkar, A. Funde, Charge - Discharge Cycle Performance of Lead Acid Battery for Energy Storage Application, in: A. Shaligram, D. Gharpure, F. Gaol, N. Sharma (Eds.), 2021. <https://doi.org/10.1063/5.0043346>.
- [18] S.R. Salkuti, Electrochemical batteries for smart grid applications, *Int. J. Electr. Comput. Eng. IJECE.* 11 (2021) 1849. <https://doi.org/10.11591/ijece.v11i3.pp1849-1856>.
- [19] R. Dufo-Lopez, T. Cortes-Arcos, J. Artal-Sevil, J. Bernal-Agustin, Comparison of Lead-Acid and Li-Ion Batteries Lifetime Prediction Models in Stand-Alone Photovoltaic Systems, *Appl. Sci.-BASEL.* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/app11031099>.
- [20] Y. Jiang, H. Zhao, L. Yue, J. Liang, T. Li, Q. Liu, Y. Luo, X. Kong, S. Lu, X. Shi, K. Zhou, X. Sun, Recent advances in lithium-based batteries using metal organic frameworks

- as electrode materials, *Electrochem. Commun.* 122 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106881>.
- [21] C. Daniel, *Handbook of Battery Materials*, 2nd ed., WILEY-VCH Verlag GmbH, USA, 2011.
- [22] Fire hazard lithium-ion batteries (LiBs), (2017). https://fse.co.nz/wp-content/uploads/2021/03/fp_lithium.pdf.
- [23] A. Sajid, E. Pervaiz, H. Ali, T. Noor, M. Baig, A perspective on development of fuel cell materials: Electrodes and electrolyte, *Int. J. ENERGY Res.* (n.d.). <https://doi.org/10.1002/er.7635>.
- [24] M. Ellis, M. Von Spakovsky, D. Nelson, Fuel cell systems: Efficient, flexible energy conversion for the 21st century, *Proc. IEEE.* 89 (2001) 1808–1818. <https://doi.org/10.1109/5.975914>.
- [25] Types of Full Celss, Univ. Tenn. (n.d.). <http://hfcarchive.org/base.cgim?template=types_of_fuel_cells> (accessed March 4, 2022).
- [26] A. Braun, *Electrochemical energy systems - Foundations, Energy Storage and Conversion*, De Gruyter, 2019.
- [27] E. Katz, P. Bollella, *Fuel Cells and Biofuel Cells: From Past to Perspectives*, *Isr. J. Chem.* 61 (2021) 68–84. <https://doi.org/10.1002/ijch.202000039>.
- [28] T. Ioroi, Z. Siroma, S. Yamazaki, K. Yasuda, Electrocatalysts for PEM Fuel Cells, *Adv. ENERGY Mater.* 9 (2019). <https://doi.org/10.1002/aenm.201801284>.
- [29] R. Camparin, L. Meleiro, R. Jorge, M. Cantao, P. Impinnisi, Efficiency evaluation for stationary phosphoric acid fuel cell, *QUIMICA NOVA.* 30 (2007) 1523–1528. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700005>.
- [30] S. Chantasiriwan, The improvement of energy efficiency of cogeneration system by replacing desuperheater with steam-air preheater, *ENERGY Rep.* 6 (2020) 752–757. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.135>.
- [31] X. Tian, Q. Zhu, B. Xu, “Water-in-Salt” Electrolytes for Supercapacitors: A Review, *CHEMSUSCHEM.* 14 (2021) 2501–2515. <https://doi.org/10.1002/cssc.202100230>.

- [32] P. Sharma, V. Kumar, Current Technology of Supercapacitors: A Review, *J. Electron. Mater.* 49 (2020) 3520–3532. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-07992-4>.
- [33] E. Chemali, M. Preindl, P. Malysz, A. Emadi, Electrochemical and Electrostatic Energy Storage and Management Systems for Electric Drive Vehicles: State-of-the-Art Review and Future Trends, *IEEE J. Emerg. Sel. Top. POWER Electron.* 4 (2016) 1117–1134. <https://doi.org/10.1109/JESTPE.2016.2566583>.
- [34] J. Zhao, A. Burke, Electrochemical capacitors: Materials, technologies and performance, *ENERGY STORAGE Mater.* 36 (2021) 31–55. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.013>.
- [35] A. Afir, S. Rahman, A. Azad, J. Zaini, M. Islan, A. Azad, Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage - A review, *J. ENERGY STORAGE.* 25 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100852>.
- [36] D. Chatterjee, A. Nandi, A review on the recent advances in hybrid supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 9 (2021) 15880–15918. <https://doi.org/10.1039/d1ta02505h>.
- [37] D. Chatterjee, A. Nandi, A review on the recent advances in hybrid supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 9 (2021) 15880–15918. <https://doi.org/10.1039/d1ta02505h>.
- [38] A. Muzaffar, M. Ahamed, K. Deshmukh, J. Thirumalai, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, *Renew. Sustain. ENERGY Rev.* 101 (2019) 123–145. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>.
- [39] P. Forouzandeh, V. Kumaravel, S. Pillai, Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances, *CATALYSTS.* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/catal10090969>.
- [40] Y. Volfkovich, Electrochemical Supercapacitors (a Review), *Russ. J. Electrochem.* 57 (2021) 311–347. <https://doi.org/10.1134/S1023193521040108>.
- [41] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing, IUPAC Technical Report, Physisorption Gases Spec. Ref. Eval. Surf. Area Pore Size Distrib. IUPAC Tech. Rep. (2015) 1051–1069.
- [42] B. Yermagambet, M. Kazankapova, Z. Kassenova, A. Nauryzbayeva, SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES BY THE ELECTRIC ARC-DISCHARGE METHOD, *NEWS*

- Natl. Acad. Sci. Repub. KAZAKHSTAN-Ser. Chem. Technol. (2020) 126–133. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.89>.
- [43] E. Ganash, G. Al-Jabarti, R. Altuwirqi, The synthesis of carbon-based nanomaterials by pulsed laser ablation in water, *Mater. Res. EXPRESS*. 7 (2020). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab572b>.
- [44] V. Sivamaran, V. Balasubramanian, M. Gopalakrishnan, V. Viswabaskaran, A. Rao, Combined synthesis of carbon nanospheres and carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition process, *Chem. Phys. IMPACT*. 4 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2022.100072>.
- [45] M. Chitranshi, A. Pujari, V. Ng, D. Chen, D. Chauhan, R. Hudepohl, M. Saleminik, S. Kim, A. Kubley, V. Shanov, M. Schulz, Carbon Nanotube Sheet-Synthesis and Applications, *NANOMATERIALS*. 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10102023>.
- [46] P. Hou, F. Zhang, L. Zhang, C. Liu, H. Cheng, Synthesis of Carbon Nanotubes by Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition and Their Applications, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022). <https://doi.org/10.1002/adfm.202108541>.
- [47] R. Hallberg, C. Tai, Multiwall Carbon Nanotubes and Nanofibers in Gallionella, *Geomicrobiol. J.* 31 (2014) 764–768. <https://doi.org/10.1080/01490451.2013.875297>.
- [48] Ionic Radii, (n.d.). https://www.electrobionics.org/ionic_radii.pdf (accessed March 24, 2022).
- [49] M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, in: *Chem Rev*, 2004: pp. 4245–4269. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr020730k> (accessed November 7, 2021).
- [50] V. Martins, H. Neves, I. Monje, M. Leite, P. De Oliveira, R. Antoniassi, S. Chauque, W. Morais, E. Melo, T. Obana, B. Souza, R. Torresi, An Overview on the Development of Electrochemical Capacitors and Batteries - Part I, *An. Acad. Bras. Cienc.* 92 (2020). <https://doi.org/10.1590/0001-37652020200796>.
- [51] J.-M. Tarascon, P. Simon, *Electrochemical Energy Storage*, Wiley & Sons Ltd, UK, USA, 2015.

- [52] L. Zhang, S. Yang, J. Chang, D. Zhao, J. Wang, C. Yang, B. Cao, A Review of Redox Electrolytes for Supercapacitors, *Front. Chem.* 8 (2020). <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00413>.
- [53] E. Kim, J. Han, S. Ryu, Y. Choi, J. Yoo, Ionic Liquid Electrolytes for Electrochemical Energy Storage Devices, *MATERIALS*. 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14144000>.
- [54] J. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable batteries, *J. POWER SOURCES*. 196 (2011) 6688–6694. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.074>.
- [55] Z. Simic, G. Knezevic, D. Topic, D. Pelin, Battery energy storage technologies overview, *Int. J. Electr. Comput. Eng. Syst.* 12 (2021) 53–65.
- [56] V.S. BAGOTSKY, A.M. SKUNDIN, Y.M. VOLFKOVICH, *ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*, John Wiley & Sons, Inc, USA, 2015.
- [57] L. Da Silva, R. Cesar, C. Moreira, J. Santos, L. De Souza, B. Pires, R. Vicentini, W. Nunes, H. Zanin, Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials, *ENERGY STORAGE Mater.* 27 (2020) 555–590. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.015>.
- [58] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *ENERGY Environ. Sci.* 7 (2014) 1597–1614. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>.
- [59] K. Naoi, S. Ishimoto, J. Miyamoto, W. Naoi, Second generation “nanohybrid supercapacitor”: Evolution of capacitive energy storage devices, *ENERGY Environ. Sci.* 5 (2012) 9363–9373. <https://doi.org/10.1039/c2ee21675b>.
- [60] H. Liu, X. Liu, S. Wang, H. Liu, L. Li, Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review, *ENERGY STORAGE Mater.* 28 (2020) 122–145. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.03.003>.
- [61] J. Lang, X. Zhang, B. Liu, R. Wang, J. Chen, X. Yan, The roles of graphene in advanced Li-ion hybrid supercapacitors, *J. ENERGY Chem.* 27 (2018) 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.11.020>.

- [62] J. Li, Y. Chen, Y. Wang, W. Ho, Y. Gu, C. Chuang, Y. Song, C. Kung, Electrochemical Evolution of Pore-Confined Metallic Molybdenum in a Metal-Organic Framework (MOF) for All-MOF-Based Pseudocapacitors, *ACS Appl. ENERGY Mater.* 3 (2020) 6258–6267. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00399>.
- [63] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S. Tripathi, Review of supercapacitors: Materials and devices, *J. ENERGY STORAGE.* 21 (2019) 801–825. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>.
- [64] P. Simon, T. Brousse, F. Frédéric, Supercapacitors Based on Carbon or Pseudocapacitive Materials, John Wiley & Sons, Inc. e ISTE Ltd, 2017.
- [65] J. Cao, Y. Wang, Y. Zhou, J. Ouyang, D. Jia, L. Guo, High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO₂ and graphene electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.10.024>.
- [66] N. Wu, X. Bai, D. Pan, B. Dong, R. Wei, N. Naik, R. Patil, Z. Guo, Recent Advances of Asymmetric Supercapacitors, *Adv. Mater. INTERFACES.* 8 (2021). <https://doi.org/10.1002/admi.202001710>.
- [67] S. Senthilkumar, R. Selvan, J. Melo, Redox additive/active electrolytes: a novel approach to enhance the performance of supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 12386–12394. <https://doi.org/10.1039/c3ta11959a>.
- [68] J. Lee, P. Srimuk, S. Fleischmann, X. Su, T. Hatton, V. Presser, Redox-electrolytes for non-flow electrochemical energy storage: A critical review and best practice, *Prog. Mater. Sci.* 101 (2019) 46–89. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.10.005>.
- [69] S. Roldan, C. Blanco, M. Granda, R. Menendez, R. Santamaria, Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes, *Angew. Chem.-Int. Ed.* 50 (2011) 1699–1701. <https://doi.org/10.1002/anie.201006811>.
- [70] K. Fic, S. Morimoto, E. Frackowiak, M. Ishikawa, Redox Activity of Bromides in Carbon-Based Electrochemical Capacitors, *Batter. SUPERCAPS.* 3 (2020) 1080–1090. <https://doi.org/10.1002/batt.202000061>.
- [71] K. Nasrin, S. Gokulnath, M. Karnan, K. Subramani, M. Sathish, Redox-Additives in Aqueous, Non-Aqueous, and All-Solid-State Electrolytes for Carbon-Based

- Supercapacitor: A Mini-Review, *ENERGY FUELS*. 35 (2021) 6465–6482. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00341>.
- [72] R. Diaz, M. Orcajo, J. Botas, G. Calleja, J. Palma, Co8-MOF-5 as electrode for supercapacitors, *Mater. Lett.* 68 (2012) 126–128. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.046>.
- [73] C. Hou, Q. Xu, Metal-Organic Frameworks for Energy, *Adv. ENERGY Mater.* 9 (2019). <https://doi.org/10.1002/aenm.201801307>.
- [74] V. Shrivastav, S. Sundriyal, K. Kim, R. Sinha, U. Tiwari, A. Deep, Metal-organic frameworks-derived titanium dioxide-carbon nanocomposite for supercapacitor applications, *Int. J. ENERGY Res.* 44 (2020) 6269–6284. <https://doi.org/10.1002/er.5328>.
- [75] S.R. Batten, N.R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), 85 (2013) 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.
- [76] F. Ajdari, E. Kowsari, M. Shahrak, A. Ehsani, Z. Kiaei, H. Torkzaban, M. Ershadi, S. Eshkalak, V. Haddadi-Asl, A. Chinnappan, S. Ramakrishna, A review on the field patents and recent developments over the application of metal organic frameworks (MOFs) in supercapacitors, *Coord. Chem. Rev.* 422 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213441>.
- [77] B. Pilgrim, N. Champness, Metal-Organic Frameworks and Metal-Organic Cages - A Perspective, *CHEMPLUSCHEM*. 85 (2020) 1842–1856. <https://doi.org/10.1002/cplu.202000408>.
- [78] Y. Cao, W. Yang, M. Wang, N. Wu, L. Zhang, Q. Guan, H. Guo, Metal-organic frameworks as highly efficient electrodes for long cycling stability supercapacitors, *Int. J. Hydrog. ENERGY*. 46 (2021) 18179–18206. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.003>.
- [79] Metal Organic Framework (MOF), Grupo Físico-Quím. Sólidos E Interfaces – GFQSI. (2016). <https://www.ufjf.br/gfqsi/linhas-de-pesquisa/materiais-nanoporosos/metal-organic-framework-mof/> (accessed March 20, 2023).

- [80] C. Vaitsis, G. Sourkouni, C. Argirusis, Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review, *Ultrason. Sonochem.* 52 (2019) 106–119. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.004>.
- [81] S. James, Metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 276–288. <https://doi.org/10.1039/b200393g>.
- [82] A. Schoedel, O. Yaghi, Porosity in Metal-Organic Compounds: How Izatt-Christensen Award Winners Shaped the Field, in: 2016: pp. 200–219. <https://doi.org/10.1002/9781119053859.ch9>.
- [83] D. Wang, Z. Liang, S. Gao, C. Qu, R. Zou, Metal-organic framework-based materials for hybrid supercapacitor application, *Coord. Chem. Rev.* 404 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213093>.
- [84] B. Xu, H. Zhang, H. Mei, D. Sun, Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials, *Coord. Chem. Rev.* 420 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213438>.
- [85] Y. Cao, W. Yang, M. Wang, N. Wu, L. Zhang, Q. Guan, H. Guo, Metal-organic frameworks as highly efficient electrodes for long cycling stability supercapacitors, *Int. J. Hydrog. ENERGY.* 46 (2021) 18179–18206. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.003>.
- [86] S. Li, K. Yang, P. Ya, K. Ma, Z. Zhang, Q. Huang, Three-dimensional porous carbon/Co₃O₄ composites derived from graphene/Co-MOF for high performance supercapacitor electrodes, *Appl. Surf. Sci.* 503 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144090>.
- [87] L. Wang, P. Tang, J. Liu, A. Geng, C. Song, Q. Zhong, L. Xu, L. Gan, Multifunctional ZnO-porous carbon composites derived from MOF-74(Zn) with ultrafast pollutant adsorption capacity and supercapacitance properties, *J. COLLOID INTERFACE Sci.* 554 (2019) 260–268. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.015>.
- [88] A. Mohamed, M. Ramadan, N. Allam, Recent advances on zeolitic imidazolate -67 metal-organic framework-derived electrode materials for electrochemical supercapacitors, *J. ENERGY STORAGE.* 34 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102195>.

- [89] S. Bibi, E. Pervaiz, M. Ali, Synthesis and applications of metal oxide derivatives of ZIF-67: a mini-review, *Chem. Pap.* 75 (2021) 2253–2275. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01473-y>.
- [90] G. Zhong, D. Liu, J. Zhang, The application of ZIF-67 and its derivatives: adsorption, separation, electrochemistry and catalysts, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 1887–1899. <https://doi.org/10.1039/c7ta08268a>.
- [91] X. Yuan, Q. Mu, S. Xue, Y. Su, Y. Zhu, H. Sun, Z. Deng, Y. Peng, Polypyrrole reinforced ZIF-67 with modulated facet exposure and billion-fold electrical conductivity enhancement towards robust photocatalytic CO₂ reduction, *J. ENERGY Chem.* 60 (2021) 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.12.025>.
- [92] S. Sundriyal, V. Shrivastav, H. Kaur, S. Mishra, A. Deep, High-Performance Symmetrical Supercapacitor with a Combination of a ZIF-67/rGO Composite Electrode and a Redox Additive Electrolyte, *ACS OMEGA* 3 (2018) 17348–17358. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02065>.
- [93] A. Akram, M. Liaqat, S. Javed, M. Hamid, U. Ali, F. Javed, M. Wei, M. Akram, Ultrahigh performance asymmetric supercapacitor devices with synergetic interaction between metal organic frameworks/graphene nano platelets and redox additive electrolyte, *J. ALLOYS Compd.* 891 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161961>.
- [94] B. Xia, Y. Yan, N. Li, H. Wu, X. Lou, X. Wang, A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst, *Nat. ENERGY* 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/NENERGY.2015.6>.
- [95] R. Zhu, J. Ding, J. Yang, H. Pang, Q. Xu, D. Zhang, P. Braunstein, Quasi-ZIF-67 for Boosted Oxygen Evolution Reaction Catalytic Activity via a Low Temperature Calcination, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 25037–25041. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c05450>.
- [96] X. Zhao, C. Li, L. Sha, K. Yang, M. Gao, H. Chen, J. Jiang, In-Built Fabrication of MOF Assimilated Porous Hollow Carbon from Pre-Hydrolysate for Supercapacitor, *POLYMERS* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14163377>.
- [97] W. Cao, M. Han, L. Qin, Q. Jiang, J. Xu, Z. Lu, Y. Wang, Synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 nanocube wrapped by graphene oxide and its application for

- supercapacitors, J. SOLID STATE Electrochem. 23 (2019) 325–334. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4138-1>.
- [98] Z. Zhang, J. Zhang, J. Liu, Z. Xiong, X. Chen, Selective and Competitive Adsorption of Azo Dyes on the Metal-Organic Framework ZIF-67, Water. Air. Soil Pollut. 227 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3166-7>.
- [99] W. Zhang, Y. Tan, Y. Gao, J. Wu, J. Hu, A. Stein, B. Tang, Nanocomposites of zeolitic imidazolate frameworks on graphene oxide for pseudocapacitor applications, J. Appl. Electrochem. 46 (2016) 441–450. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-0921-9>.
- [100] Y. Hu, X. Song, Q. Zheng, J. Wang, J. Pei, Zeolitic imidazolate framework-67 for shape stabilization and enhanced thermal stability of paraffin-based phase change materials, RSC Adv. 9 (2019) 9962–9967. <https://doi.org/10.1039/c9ra00874h>.
- [101] Ratna Ediaty, Synthesis of MCM-41/ZIF-67 Composite for Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange in Aqueous Solution, in: Pramita Elfianuar (Ed.), Mesoporous Mater., IntechOpen, Rijeka, 2019: p. Ch. 3. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84691>.
- [102] A. Barjola, J. Escorihuela, A. Andrio, E. Gimenez, V. Compan, Enhanced Conductivity of Composite Membranes Based on Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) (SPEEK) with Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs), NANOMATERIALS. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8121042>.
- [103] F. Hillman, J.M. Zimmerman, S.-M. Paek, M.R.A. Hamid, W.T. Lim, H.-K. Jeong, Rapid microwave-assisted synthesis of hybrid zeolitic–imidazolate frameworks with mixed metals and mixed linkers, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 6090–6099. <https://doi.org/10.1039/C6TA11170J>.
- [104] Y. Xiao, B. Song, Y. Chen, L. Cheng, Q. Ren, ZIF-67 with precursor concentration-dependence morphology for aerobic oxidation of toluene, J. Organomet. Chem. 930 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121597>.
- [105] A. Dehghan, A. Mohammadi, M. Yousefi, A. Najafpoor, M. Shams, S. Rezanian, Enhanced Kinetic Removal of Ciprofloxacin onto Metal-Organic Frameworks by Sonication, Process Optimization and Metal Leaching Study, NANOMATERIALS. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/nano9101422>.
- [106] S. Ahmadi, M. Kalaei, O. Moradi, F. Nosratinia, M. Abdouss, Synthesis of novel zeolitic imidazolate framework (ZIF-67)-zinc oxide (ZnO) nanocomposite (ZnO@ZIF-

- 67) and potential adsorption of pharmaceutical (tetracycline (TCC)) from water, *J. Mol. Struct.* 1251 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132013>.
- [107] K. Li, D. Shi, Z. Cai, G. Zhang, Q. Huang, D. Liu, C. Yang, Studies on the equivalent serial resistance of carbon supercapacitor, *ELECTROCHIMICA ACTA*. 174 (2015) 596–600. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.008>.
- [108] K. Takeuchi, M. Fujishige, N. Ishida, Y. Kunieda, Y. Kato, Y. Tanaka, T. Ochi, H. Shirotori, Y. Uzuhashi, S. Ito, K. Oshida, M. Endo, High porous bio-nanocarbons prepared by carbonization and NaOH activation of polysaccharides for electrode material of EDLC, *J. Phys. Chem. SOLIDS*. 118 (2018) 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.02.050>.
- [109] D. Shao, L. Wang, B. Lu, J. Guo, S. Zhang, Y. Lu, A high N content cobalt-based metal organic framework with nanorod structure for supercapacitor electrode material, *J. Electroanal. Chem.* 847 (2019) 113188. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113188>.
- [110] K. Sankar, R. Selvan, Improved electrochemical performances of reduced graphene oxide based supercapacitor using redox additive electrolyte, *CARBON*. 90 (2015) 260–273. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.023>.
- [111] D. Alvarenga, M. Guimara, M. Santos, P. Pinto, T. Cunha, M. Dias, R. Lavall, P. Ortega, Tuning carbon nanotube-based buckypaper properties by incorporating different cellulose nanofibrils for redox supercapacitor electrodes, *J. ENERGY STORAGE*. 52 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104848>.
- [112] L. Su, X. Zhang, C. Mi, B. Gao, Y. Liu, Improvement of the capacitive performances for Co-Al layered double hydroxide by adding hexacyanoferrate into the electrolyte, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 2195–2202. <https://doi.org/10.1039/b814844a>.
- [113] S. Sayyed, H. Pathan, A. Shaikh, S. Shaikh, A. Al-Enizi, Investigation of electrochemical performance and stability of electrodeposited Mn₃O₄ thin films in different aqueous electrolytes for its application in flexible supercapacitors, *J. ENERGY STORAGE*. 33 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102076>.
- [114] N. Khan, Z. Hasan, S. Jhung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review, *J. Hazard. Mater.* 244 (2013) 444–456. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.011>.

- [115] Z. Hasan, S. Jhung, Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions, *J. Hazard. Mater.* 283 (2015) 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>.