

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
(CEFET-MG)**

**Isabelle Cristine Ramos Lourenço**

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE SUPERCAPACITORES EMPREGANDO  
NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS E ELETRÓLITOS  
REDOX**

**Belo Horizonte (MG)**

**2020**

**Isabelle Cristine Ramos Lourenço**

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE SUPERCAPACITORES EMPREGANDO  
NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS E ELETRÓLITOS  
REDOX**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Bacharel em Química Tecnológica.  
Orientador: Prof. Dr. Paulo F. R. Ortega.  
Co-orientadora: Kérlie Mendes.**

**CEFET-MG  
Belo Horizonte (MG)  
2020**

**Isabelle Cristine Ramos Lourenço**

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE SUPERCAPACITORES EMPREGANDO  
NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS E ELETRÓLITOS  
REDOX**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em  
Química Tecnológica  
CEFET-MG**

**Belo Horizonte, 17 de novembro de 2020**

**Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega  
(orientador – CEFET-MG)**

**Kélie Hessem de Araujo Mendes  
(co-orientadora – CEFET-MG)**

**Prof<sup>a</sup>. Priscila Pereira Silva Caldeira  
(avaliadora – CEFET-MG)**

**Prof. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão  
(avaliador – CEFET-MG)**

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Paulo Fernando Ribeiro Ortega por ter aceitado o convite para me orientar. Agradeço por toda a paciência e dedicação ao me ensinar sobre eletroquímica e como escrever um texto científico e, também, por todo o tempo dedicado a correção deste trabalho.

A minha co-orientadora Kélie Hessem de Araújo Mendes pela orientação na elaboração da apresentação oral, pela revisão do trabalho e pelas palavras de incentivo.

À Mayara Cele Gonçalves Santos pela ajuda na execução dos experimentos.

Ao grupo de pesquisa de Supercapacitores da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), por permitirem meu acesso ao laboratório de físico-química.

A coordenação de Química Tecnológica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) por facilitar esses cinco anos de curso.

Aos meus pais e minha irmã por todo amor e apoio incondicional. A minha mãe por me incentivar a estudar desde sempre. Ao meu pai por sempre me lembrar de salvar as alterações nos textos e enviar para meu e-mail. A minha irmã por ser o melhor suporte técnico que alguém poderia ter.

Aos meus tios e avós por entenderem minhas ausências. A minha avó pela preocupação comigo e com este trabalho.

À Letícia Alves Lopes por ser a melhor amiga que alguém poderia ter, por escutar todos meus desabafos e por me incentivar a realizar meus sonhos.

À Nayara Gabriela da Silva por ser meu grupo e facilitar todas as entregas de trabalhos, por me fazer rir durante as aulas e por me ensinar a ter mais paciência.

Aos meus colegas por toda empatia durante esses anos de curso.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barret-Joyner-Halenda
CA	Carvão ativado
c.a	Corrente alternada
c.c	Corrente contínua
CC	Cronopotenciometria Cíclica
DCE	Dupla camada elétrica
DCD	Dupla camada difusa
E.C.A.	Potencial de circuito aberto
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
HCF	Hexacianoferrato (II) de potássio
HQ	Hidroquinona
LI	Líquido iônico
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NTC	Nanotubo de carbono
NTCMP	Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
n-NTC	Nanotubo de carbono de paredes múltiplas não-modificado
oxi-NTC	Nanotubo de carbono de paredes múltiplas oxidado
RSE	Resistência em série equivalente
SC	Supercapacitor
SCs	Supercapacitores
TG	Análise termogravimétrica
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
VC	Voltametria Cíclica
PTFE	Politetrafluoroetileno

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Ragone para dispositivos de armazenamento eletroquímico de energia	3
Figura 2 - Esquema de uma bateria de zinco e cobre .....	4
Figura 3 - Esquema de uma bateria íon-lítio .....	6
Figura 4 - Célula a combustível de membrana de troca de prótons com eletrólito sólido	7
Figura 5 - Esquema geral de um supercapacitor.....	8
Figura 6 - Modelos de dupla camada elétrica.....	9
Figura 7 - Mecanismo armazenamento de energia em supercapacitores redox .....	13
Figura 8 - Mecanismo de acúmulo de carga em carvão ativado em meio ácido com hidroquinona.....	14
Figura 9 - Estrutura dos nanotubos de carbono .....	15
Figura 10 - Curva de aplicação de taxa de potencial pelo tempo .....	16
Figura 11 - Voltametria cíclica para hexacianoferrato(II) de potássio em meio básico com nanotubo de carbono não modificado na velocidade de $15 \text{ mV s}^{-1}$ .....	17
Figura 12 - Corrente em função do tempo em ciclos galvanostáticos .....	18
Figura 13 - Curva galvanostática da célula e dos eletrodos de um SC de DCE.....	19
Figura 14 - Diagrama de Nyquist para um supercapacitor .....	21
Figura 15 - Célula suporte de teflon® para estudos em configuração de três eletrodos em formato (T) .....	24
Figura 16 - Representação esquemática da disposição dos componentes no interior da célula	24
Figura 17 - Análise termogravimétrica dos NTCMP .....	26
Figura 18 - Espectroscopia Raman dos NTCMP .....	27
Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NTCMP .....	28
Figura 20 - Propriedades texturais dos NTCMP .....	28
Figura 21 - Sítios de adsorção em NTC .....	29
Figura 22 - Voltamogramas na configuração 3 eletrodos para as combinações eletrodo/eletrólito.....	30
Figura 23 - Configuração do supercapacitor redox .....	33
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura e em configuração de 2 eletrodos.....	34
Figura 25 - Curvas galvanostáticas de 2-3 eletrodos para as células.....	36

Figura 26 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas galvanostáticas em diferentes densidades de corrente.....	37
Figura 27 - Capacitância e eficiência coulômbica para as células ao longo da ciclagem galvanostática .....	39
Figura 28 - Plot de Nyquist para as células .....	40

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área do eletrodo
Å	Ångstrom ( $10^{-10}$ m)
$a_O$	Atividade da espécie oxidada
$a_R$	Atividade da espécie reduzida
C	Capacitância
$C_{CEL}$	Capacitância da célula
$C_{NEGATIVO}$	Capacitância do eletrodo negativo
$C_{POSITIVO}$	Capacitância do eletrodo positivo
$dV/dt$	Varredura de potencial
$e^-$	Elétrons
$E_{ESP}$	Energia específica
F	Constante de Faraday
$Fe^{+2}$	Ferro(II)
$Fe^{+3}$	Ferro(III)
$HNO_3$	Ácido nítrico
$HOC_6H_4OH$	Hidroquinona
$H^+$	Hidrônio
$H_2$	Hidrogênio gasoso
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
$H_3PO_4$	Ácido fosfórico
i	Corrente
KCl	Cloreto de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
$K_4[Fe(CN)_6]$	Hexacianoferrato(II) de potássio
$Li^+$	Cátions lítio
$m_{NEGATIVO}$	Massa ativa do eletrodo negativo
$m_{POSITIVO}$	Massa ativa do eletrodo positivo
n	Número de elétrons trocados
$N_2$	Nitrogênio gasoso
$O_2$	Oxigênio gasoso



$\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$	Quinona
$P_{\text{ESP}}$	Potência específica
$q$	Carga
$Q_{\text{T}}$	Carga acumulada,
$Q_{\text{DCE}}$	Carga associada à formação da DCE
$Q_{\text{FAR}}$	Carga associada a reações de oxirredução
$R$	Constante dos gases
$T$	Temperatura
$V$	Potencial da célula
$V_{\text{DESCARGA}}$	Potencial do início da descarga
$V_{\text{MAX, CARGA}}$	Potencial máximo atingido
$V_{\text{MAX, DESCARGA}}$	Potencial máximo da descarga
$V_{\text{NEGATIVO}}$	Potencial do eletrodo negativo
$V_0$	Potencial padrão da reação
$V_{\text{POSITIVO}}$	Potencial do eletrodo positivo
$\Gamma$	Quantidade de espécies eletrosorvidas
$\varepsilon$	Eficiência coulômbica
$\Delta t_{\text{DESCARGA}}$	Tempo de descarga
$\Delta t_{\text{CARGA}}$	Tempo de carga

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de moléculas adsorvidas/eletrosorvidas nos eletrodos.....	31
Tabela 2 – Valores das correntes anódicas ( $I_{ano}$ ) e catódicas ( $I_{cat}$ ) e das razões $I_{ano}/I_{cat}$ na velocidade de varredura de $15 \text{ mV s}^{-1}$ .....	32

## RESUMO

Atualmente, muitos estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de construir dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia que atendam as demandas de potência e energia vigentes. Dentre esses dispositivos, os supercapacitores (SCs) são estratégicos por possuírem elevada potência específica. Entretanto, sua baixa energia específica apresenta-se como fator limitante. A partir disso, a adição de compostos redox, em alta concentração, aos eletrólitos de SCs apresentou-se como uma opção para aumentar esse parâmetro, mantendo a mesma ordem de potência específica. Nesses sistemas, as reações faradáicas se somam à dupla camada elétrica (DCE) aumentando o armazenamento de energia dos dispositivos. Neste trabalho, um SC redox foi desenvolvido empregando eletrodos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCMP) e operando com dois aditivos redox simultaneamente. Os mecanismos de acúmulo de carga faradaico da hidroquinona (HQ) e do hexacianoferrato (II) de potássio (HCF), em eletrólito suporte alcalino, foram estudados nas interfaces dos NTC não-funcionalizados (n-NTC) e oxidados (oxi-NTC). Posteriormente, esses aditivos redox foram pré-adsorvidos nos eletrodos para a montagem de uma célula completa. Esses sistemas foram caracterizados eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica, galvanostáticas e de espectroscopia de impedância eletroquímica. O SC redox alcançou energia e potência específicas iguais a  $1,38 \text{ Wh kg}^{-1}$  ( $0,10 \text{ A g}^{-1}$ ) e  $1190 \text{ W kg}^{-1}$  ( $2,0 \text{ A g}^{-1}$ ), respectivamente. Além disso, suportou uma ciclagem de 15.000 ciclos galvanostáticos com uma manutenção da retenção de capacitância de 81,4%.

**Palavras-chave:** Supercapacitores. Nanotubos de carbono. Eletrólitos redox.

## ABSTRACT

Currently, many studies have been developed in order to build electrochemical energy storage devices that meet current power and energy demands. Among these devices, supercapacitors (SCs) are strategic because they have a high specific power. However, its low specific energy is a limiting factor. From this, the addition of redox compounds, in high concentration, to the SC electrolytes was presented as an option to increase this parameter, maintaining the specific power. In these systems, faradic reactions are added to the double electrical layer (DCE) increasing the energy storage of the devices. In this work, a SC redox was developed using multi-walled carbon nanotubes (NTCMP) electrodes and two redox additives operating simultaneously. The mechanisms of charge accumulation of the hydroquinone (HQ) and potassium hexacyanoferrate (II) (HCF), in alkaline support electrolyte, were studied at the interfaces of non-functionalized (n-NTC) and oxidized NTC (oxi-NTC). After that, these redox additives were pre-adsorbed on the electrodes to assemble a complete cell. These systems were characterized by cyclic voltammetry, galvanostatic and electrochemical impedance spectroscopy measurements. The SC redox reached specific energy and specific power of  $1.38 \text{ Wh kg}^{-1}$  ( $0.10 \text{ A g}^{-1}$ ) and  $1190 \text{ W kg}^{-1}$  ( $2.0 \text{ A g}^{-1}$ ), respectively. In addition, it withstood a cycling of 15,000 galvanostatic cycles with a maintaining the capacitance of 81.4%.

**Keywords:** Supercapacitors. Carbon nanotubes. Redox electrolytes.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Dispositivos para armazenamento eletroquímico de energia .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Supercapacitores de dupla camada elétrica: primeira geração .....</b>	<b>8</b>
<b>2.3 Supercapacitores redox: segunda geração.....</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Nanotubos de carbonos .....</b>	<b>14</b>
<b>2.5 Técnicas eletroquímicas empregadas no estudo de supercapacitores .....</b>	<b>15</b>
2.5.1 Voltametria cíclica.....	16
2.5.2 Medidas galvanostáticas: Cronopotenciometria Cíclica .....	18
2.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	21
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Materiais e procedimentos .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2 Preparo dos eletrodos .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3 Caracterização dos eletrodos de carbono .....</b>	<b>23</b>
<b>3.4 Montagem das células eletroquímicas.....</b>	<b>23</b>
<b>3.5 Caracterizações eletroquímicas .....</b>	<b>25</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1 Caracterização dos eletrodos de carbono .....</b>	<b>25</b>
<b>4.3 Desempenho do Supercapacitor redox.....</b>	<b>33</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>43</b>
<b>ANEXO A – CÁLCULO DA RESISTIVIDADE DOS NANOTUBOS DE CARBONO..</b>	<b>49</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Em 2019, o consumo energético mundial apresentou uma alta de 1,3% em comparação ao ano de 2018 (BP, 2020). Isso está associado principalmente à elevação do consumo mundial de gás natural e de fontes de energia não renováveis. Acompanhando essa tendência de consumo energético, a emissão de dióxido de carbono cresceu em 0,5% em comparação com o ano de 2018, sendo que o aumento médio dos últimos 10 anos foi de 1,1% (BP, 2020). Essa energia é obtida majoritariamente pela combustão de combustíveis fósseis, como gasolina, gás natural e carvão mineral (MCKINSEY, 2019), que se originam da decomposição de materiais orgânicos por milhões de anos e, por isso, são classificados como fontes naturais e não renováveis (BERNER, 2003). A utilização desses recursos é ambientalmente questionada devido a liberação de dióxido de carbono, uma vez que vários estudos relacionaram o aumento da concentração desse gás na atmosfera com o aumento da temperatura média global (HÖÖK; TANG, 2013).

O centro de pesquisa Mckinsey (2019) projetou um aumento de 50% no consumo energético mundial até 2050 e a agência *International Renewable Energy Agency* (IRENA) (2019) prevê que a partir de 2030 ocorrerá o aumento da participação de recursos renováveis na produção de energia elétrica e, conseqüentemente, a diminuição da participação da gasolina, assim como estima a circulação de 1 bilhão de veículos elétricos até o ano de 2050. Essa produção de energia, dita renovável, utiliza-se de fontes limpas e inesgotáveis tais como o vento, energia geotérmica e biomassa (BP, 2019). É importante ressaltar que a corrente elétrica gerada por essas fontes não é contínua e uniforme, necessitando de uma etapa de armazenamento antes de sua distribuição e consumo. Logo, existe a necessidade do uso de dispositivos de estocagem de energia e os sistemas eletroquímicos de armazenagem figuram entre os mais importantes (ZHANG; PAN, 2014).

O armazenamento eletroquímico da energia elétrica pode ser realizado em três tipos principais de dispositivos: as baterias e células a combustível, que acumulam carga através de reações de oxirredução; e os supercapacitores (SCs), que são baseados em processos eletrostáticos (BÉGUIN; FRÁCKOWIAK, 2013; WINTER; BRODD, 2004). Os SCs são sistemas formados por eletrodos porosos imersos em soluções eletrolíticas que apresentam maior energia específica e capacitância quando comparados aos capacitores convencionais

(BÉGUIN; FRÁCKOWIAK, 2013), e ainda operam com mais de 100.000 ciclos de vida. Além disso, os SCs possuem potência específica superior à das baterias (especialmente as recarregáveis) e células a combustível, mas ainda não superam a energia específica destes dispositivos. Em outra comparação, as baterias e células a combustível também são limitadas quanto ao número de ciclos de vida úteis (< 5000 ciclos em cargas/descargas profundas). Com essas características, os SCs encontram uma vasta gama de aplicações que vão desde a composição de dispositivos eletrônicos de proteção de memória, até na eletromecânica de regeneração de veículos elétricos e híbridos (ZHANG; ZHAO, 2009).

Atualmente, o principal desafio a ser superado no desenvolvimento de novos SCs é a necessidade de aumentar a energia específica ao nível das baterias, mantendo o desempenho em potência e em quantidade de ciclos de vida (AKINWOLEMIWA; PENG; CHEN, 2015; BÉGUIN; FRÁCKOWIAK, 2013; WINTER; BRODD, 2004). Uma proposta para a solução desse problema tem sido a adição de aditivos redox ao eletrólito que permitam o armazenamento de energia por meio da formação da dupla camada elétrica e também por meio de reações faradáticas (AKINWOLEMIWA; PENG; CHEN, 2015).

O objetivo geral deste trabalho consiste na montagem e avaliação do desempenho em relação a resistência, capacitância, energia e potência específica de SCs baseados em nanotubos de carbono contendo eletrólitos redox. Para isso, técnicas eletroquímicas tais como a Cronopotenciometria Cíclica (CC), Voltametria Cíclica (VC) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) serão empregadas. Serão estudados os nanotubos de carbono de paredes múltiplas não-modificado (n-NTC) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas oxidado (oxi-NTC). Como eletrólitos serão explorados: um eletrólito suporte convencional baseado em hidróxido de potássio (3 M KOH) e dois eletrólitos contendo os aditivos redox hidroquinona (HQ) e o hexacianoferrato (II) de potássio (HCF).

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

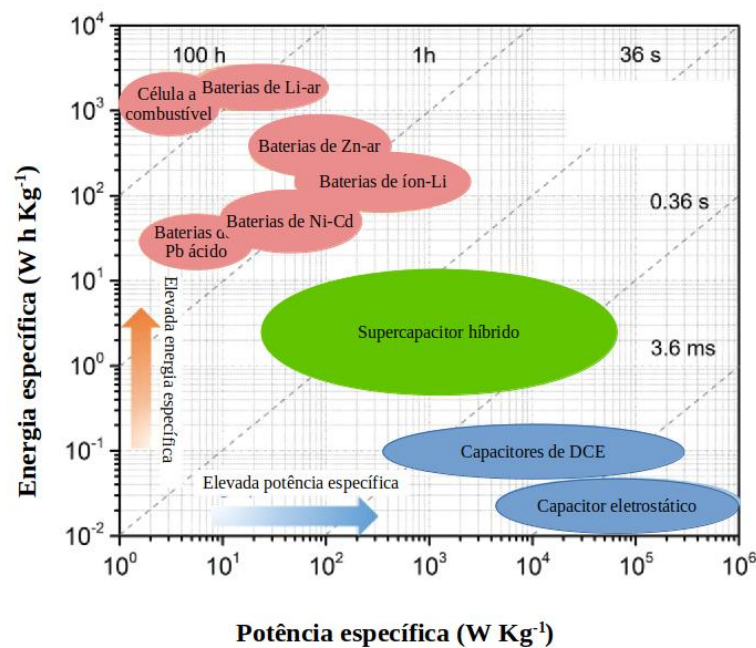
### **2.1 Dispositivos para armazenamento eletroquímico de energia**

Os principais dispositivos para armazenamento eletroquímico de energia são as baterias, as células combustíveis e SCs. Cada sistema possui um tipo de montagem e mecanismo de armazenamento. Baterias e células a combustível convertem a energia química liberada em uma reação de oxirredução em energia elétrica, diferindo no tipo de montagem:

fechado em uma bateria e aberto em uma célula a combustível. Já os SCs operam com acúmulo eletrostático de carga, oriundo da formação da dupla camada elétrica (DCE) (WINTER; BRODD, 2004).

Parâmetros fundamentais para a análise desses dispositivos são energia e potência específicas. A energia específica está relacionada com a quantidade de carga acumulada por massa de material ativo, enquanto a potência específica está relacionada com a velocidade de acúmulo e dispêndio de energia normalizada pela massa de material ativo (ORTEGA, 2017). O diagrama de Ragone é comumente utilizado para a distinção dessas propriedades nos diversos dispositivos de estocagem de energia (Figura 1).

Figura 1 - Diagrama de Ragone para dispositivos de armazenamento eletroquímico de energia



Fonte: Adaptado de SHAO *et al.* (2018).

Baseado no diagrama de Ragone, pode-se classificar as baterias e células a combustível como dispositivos de elevada energia específica, já os SCs têm baixa energia específica e elevada potência específica (SHAO *et al.*, 2018).

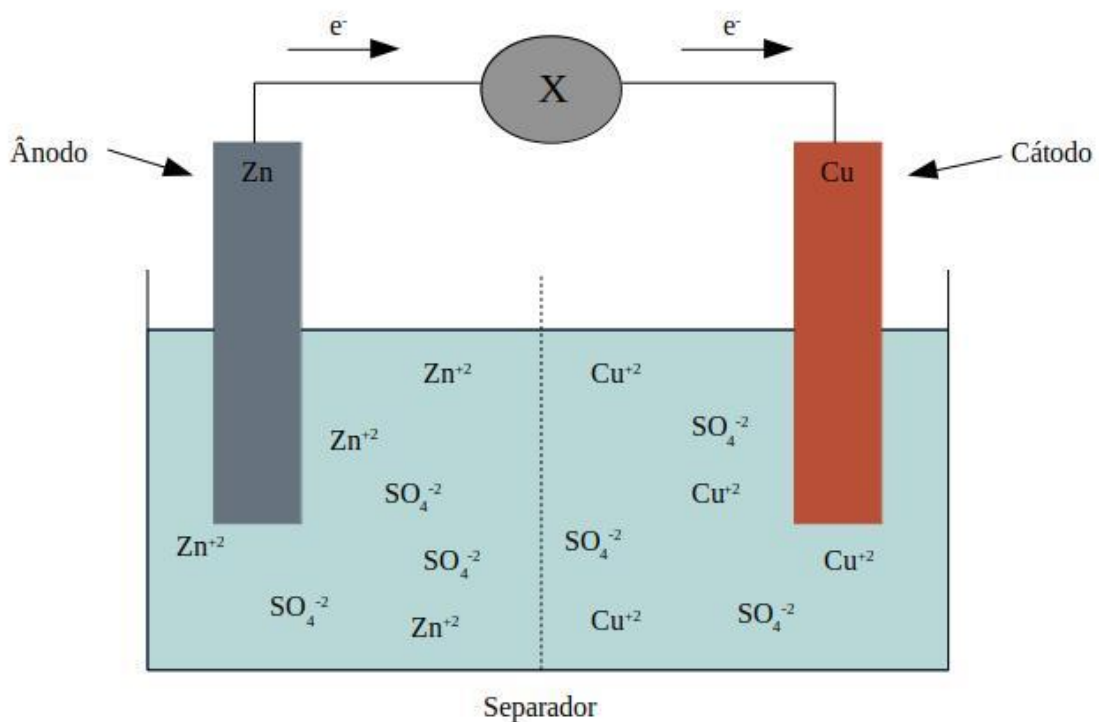
As baterias são classificadas em duas categorias: as primárias, que não podem ser recarregadas; e as secundárias, que suportam vários ciclos de carga e descarga (WINTER; BRODD, 2004). As baterias secundárias são utilizadas em dispositivos portáteis como



notebooks e celulares e, atualmente, baterias com elevada energia e potência específicas têm sido empregadas em veículos elétricos (BERECIBAR *et al.*, 2016; FENG *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2016; OPITZ *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2015).

Os componentes básicos de uma bateria são: eletrodos (cátodo e ânodo), separador e eletrólito (Figura 2).

Figura 2 - Esquema de uma bateria de zinco e cobre



Fonte: Próprio autor.

Na pilha de zinco-cobre esquematizada na Figura 2, o fluxo de corrente elétrica na descarga ocorre do ânodo para o cátodo, sendo que no primeiro ocorre a oxidação da espécie ativa, o zinco, e no segundo a redução do cobre. O eletrólito pode ser aquoso, não aquoso ou sólido e funciona como condutor iônico. Para cada par de eletrodos existe um potencial de célula que deve ser suportado pelo eletrólito. Eletrólitos aquosos, por exemplo, suportam um potencial de aproximadamente 1,2 V, já os orgânicos são capazes de operar em tensões de até 4,0 V (GAO; SHI; LI, 2019).

As baterias primárias iniciam o funcionamento no estado de carregamento total e são descartadas após a finalização do descarregamento. Por muito tempo o mercado de baterias primárias foi dominado pelas células de Leclanché. Desenvolvidos em 1860, esses dispositivos eram compostos por ânodo de zinco, cátodo de dióxido de manganês com uma

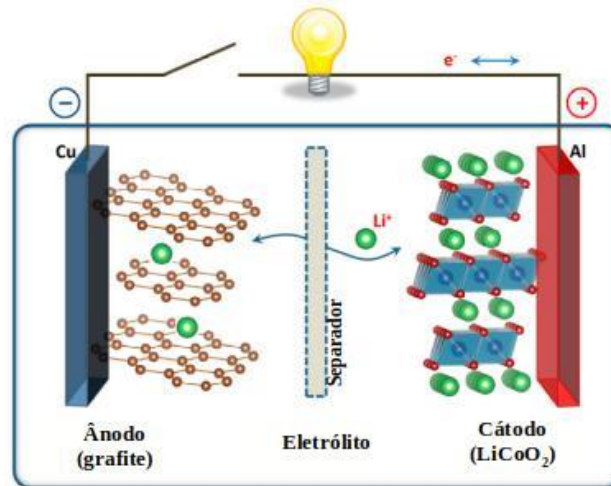
mistura de carbono e cloreto de amônio e cloreto de zinco como eletrólitos (ROGULSKI; CZERWIŃSKI, 2003; WINTER; BRODD, 2004).

Após 1960, as pilhas alcalinas se popularizaram por apresentarem desempenho superior à pilha de Leclanché, com aumento da condutividade do eletrólito, da estabilidade da célula e do tempo de descarga (HUGGINS, 2016). Nesse dispositivo os eletrodos são os mesmos que os da pilha de Leclanché, porém o eletrólito passou a ser constituído por uma mistura de hidróxido de potássio, hidróxido de zinco e óxido de zinco (HUGGINS, 2016). Existem ainda outros tipos de baterias como as de cloreto de zinco, as de alumínio e de magnésio (HUGGINS, 2016). Essas pilhas têm aplicação variada, desde câmeras fotográficas e brinquedos, até equipamentos de telecomunicação (ORTEGA, 2017).

As baterias secundárias, diferentemente das primárias, são recarregáveis e, portanto, são compostas por eletrólitos capazes de sofrerem reações químicas reversíveis de oxirredução (WINTER; BRODD, 2004). A carga é baseada na aplicação de uma corrente com sentido oposto à corrente de descarga e, nesse caso, o ânodo passa a ser o eletrodo positivo e o cátodo o eletrodo negativo. Atualmente, as principais baterias recarregáveis disponíveis no mercado são as células de íons de lítio (íons-Li) (HUGGINS, 2016).

As baterias de íons-Li são usualmente constituídas por grafite no eletrodo positivo, um eletrólito orgânico contendo cátions lítio ( $\text{Li}^+$ ) e óxidos metálicos no eletrodo positivo. O armazenamento de energia é baseado no mecanismo de intercalação que funciona com a inserção e difusão de  $\text{Li}^+$  nos materiais ativos do ânodo e do cátodo (Figura 3). A inserção ou de-inserção de cátions ocorre com a oxidação ou redução dos eletrodos para a manutenção da neutralidade do sistema (GOODENOUGH; PARK, 2013). Esse conjunto superou a barreira de potência específica apresentada por baterias convencionais sem prejudicar significativamente a energia específica (OPITZ *et al.*, 2017), com operação em potenciais superiores a 3 V. Outra vantagem é não sofrerem o efeito memória - tal fenômeno é conhecido pela diminuição da capacidade eletroquímica do material ativo devido à mudanças de fase irreversíveis (SASAKI; UKYO; NOVÁK, 2013).

Figura 3 - Esquema de uma bateria íon-lítio

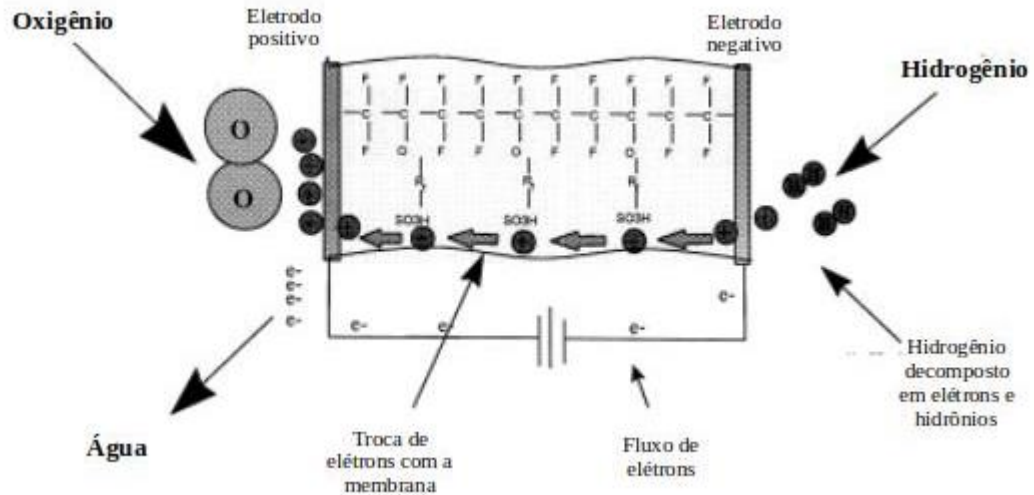


Fonte: Adaptado de Goodenough & Park (2013).

As células a combustível são sistemas eletroquímicos abertos e foram desenvolvidas com a justificativa da energia teórica presente no gás hidrogênio ou em hidrocarbonetos ser maior que a presente em baterias (BARBIR; MOLTER; DALTON, 2005; WINTER; BRODD, 2004). Esses dispositivos possuem aplicações em sistemas de propulsão de aeronaves, no armazenamento de grande quantidade de energia e em veículos sem emissão de poluentes (BARBIR; MOLTER; DALTON, 2005).

Existem vários tipos de células combustíveis, por exemplo as de membranas de trocas de prótons, as alcalinas, as de metanol, as de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), as de carbonato fundido e as de óxido sólido (EDWARDS *et al.*, 2008). Como exemplo, há a célula de membrana de troca de prótons com eletrólito sólido, onde no cátodo há a entrada de oxigênio ( $O_2$ ) e no ânodo a entrada de hidrogênio ( $H_2$ ). O  $H_2$  é decomposto em prótons que permeiam a membrana e no cátodo há a redução do  $O_2$  com formação de água (Figura 4) (SMITH, 2000).

Figura 4 - Célula a combustível de membrana de troca de prótons com eletrólito sólido



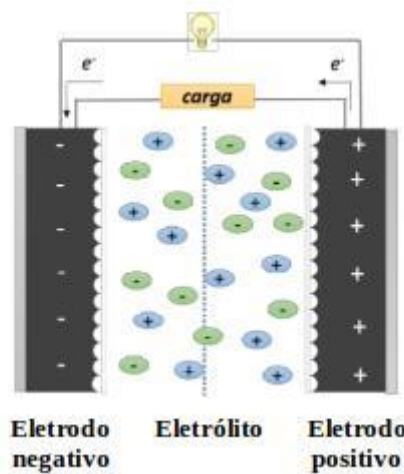
Fonte: Adaptado de Smith (2000).

Dentre os desafios enfrentados por essa tecnologia estão o custo e a durabilidade. Os fatores que contribuem para o custo, por exemplo, são os eletrocatalisadores que possuem metais preciosos e as membranas especiais que devem impedir a mistura dos gases (CHALK; MILLER, 2006).

Finalmente, os SCs são originalmente compostos por dois eletrodos porosos de carbono em meio a soluções eletrolíticas, sendo que a energia é estocada através da adsorção de íons na superfície dos eletrodos (WINTER; BRODD, 2004; ZHU *et al.*, 2019). São muito utilizados como fonte auxiliar de energia (quando há necessidade de potência). Uma das aplicações mais significativas está em dispositivos *nobreak*, em que os SCs são associados em paralelo a baterias a fim de fornecer corrente em demandas de pico (GRBOVIĆ, 2014; ORTEGA, 2017).

Similar às baterias e células a combustível, os primeiros dispositivos capacitivos eram compostos por dois eletrodos, um positivo e um negativo (e não por cátodo e ânodo, uma vez que não haviam reações de oxirredução); um separador e pelo eletrólito (Figura 5) (WINTER; BRODD, 2004).

Figura 5 - Esquema geral de um supercapacitor



Fonte: Ortega (2017).

Conforme descrito anteriormente, os SCs apresentam melhores valores de potência específica e mais ciclos de vida quando comparados às baterias de íons-Li. Entretanto, exibem uma menor energia específica (ZHU *et al.*, 2019). Com isso, muitos estudos têm sido desenvolvidos para solucionar esse desafio. Dentre as mudanças propostas estão as modificações/funcionalizações dos materiais de carbono (ALMEIDA, 2013; FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001; KIM *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2019), o desenvolvimento de células híbridas com novos materiais eletródicos (ALMEIDA, 2013; KANG *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2019) e o uso de eletrólitos redox (BALDUCCI *et al.*, 2007; VAN AKEN; BEIDAGHI; GOGOTSI, 2015; ZHU *et al.*, 2019).

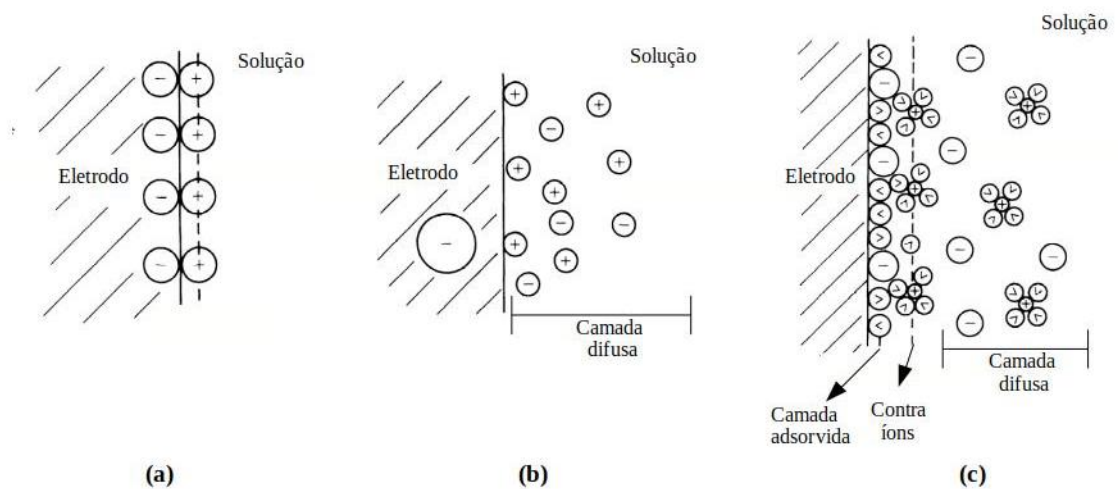
## 2.2 Supercapacitores de dupla camada elétrica: primeira geração

Os SCs de DCE são classificados como de primeira geração e armazenam energia pela adsorção dos íons oriundos do eletrólito na superfície de eletrodos porosos. Existem alguns modelos propostos para explicar esse fenômeno (FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001).

Helmholtz (1879) desenvolveu o modelo mais simples baseado em eletrodos carregados imersos em eletrólitos. Nesse sistema há a estruturação de uma camada iônica fixa de carga oposta à carga superficial dos materiais (Figura 6a). Essa explicação foi questionada pela imobilidade dos íons contradizer a realidade, já que as espécies em solução estão sujeitas a movimentações térmicas. Logo após, Gouy (1910) e Chapman (1913) propuseram o modelo de dupla camada difusa (DCD) que considera o movimento térmico das espécies (Figura 6b) (BURT; BIRKETT; ZHAO, 2014).

Stern (1924) elaborou um novo modelo associando os dois anteriores, propondo a formação de uma camada com carga oposta na superfície seguida por uma distribuição difusa dos íons (BURT; BIRKETT; ZHAO, 2014). Até então os modelos não consideravam a possibilidade de adsorção dos íons na superfície, então Grahame (1947) propôs a formação de uma camada iônica adsorvida fixa seguida por uma camada de contra-íons, constituindo a camada de Helmholtz, e então a camada difusa de Gouy-Chapman como terceira região (CHAN *et al.*, 2006). Por fim, Bockris, Devanathan e Müller (1963) desenvolveram o modelo mais atual considerando a hidratação dos íons pelo solvente. Nesse caso, o solvente tem seus dipolos orientados de acordo com o potencial elétrico dos eletrodos (Figura 6c) (KAHDEMI; BARZ, 2020).

Figura 6 - Modelos de dupla camada elétrica.



Em (a) dupla camada de Helmholtz, em (b) dupla camada difusa de Gouy e Chapman e (c) modelo de Boris, Devanathan e Müller.

Fonte: Adaptado de Brett & Brett (1994).

A quantidade de íons adsorvidos na superfície depende da interação do eletrólito com os materiais dos eletrodos e está diretamente relacionada com a carga acumulada pela célula. A capacitância ( $C$ ) é a variável utilizada para mensurar a quantidade de carga ( $q$ ) acumulada na interface sob a aplicação de um determinado potencial ( $V$ ) (Equação 1). Como ambos eletrodos acumulam cargas e se encontram em série, o inverso da capacitância da célula ( $C_{CEL}$ ) é igual a soma dos inversos das capacitâncias dos eletrodos positivo ( $C_{POSITIVO}$ ) e negativo ( $C_{NEGATIVO}$ ) (Equação 2) (WINTER; BRODD, 2004).

$$C = \frac{q}{V} \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_{CEL}} = \frac{1}{C_{POSITIVO}} + \frac{1}{C_{NEGATIVO}} \quad (2)$$

Os materiais de carbono pertencentes à classe dos carvões ativados (CA) apresentam grande área superficial que é diretamente proporcional a quantidade de cargas acumuladas no SC pela DCE e uma condutividade elétrica adequada - mas variável conforme a estrutura porosa, o tipo de tratamento térmico submetido e a presença de grupos funcionais. Dentre as vantagens de seu uso como eletrodo estão a excelente polarizabilidade, a acessibilidade, o baixo custo, a estabilidade em uma ampla faixa de pH, além da estabilidade térmica (FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001).

O CA é utilizado desde 1550 a.C. e é o principal material utilizado como eletrodo em SCs de primeira geração. Estes possuem, em média, uma área superficial específica de  $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume total de poros de  $0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , o que garante a formação da DCE em grande extensão. A ativação dos materiais de carbono pode acontecer por via física ou química. O processo químico ocorre na presença de agentes oxidantes e em temperaturas na faixa de  $450 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os reagentes oxidantes comumente utilizados são o cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e hidróxido de potássio (KOH) (GAO; SHI; LI, 2019).

Os nanomateriais de carbono, como os grafenos e os nanotubos de carbono (NTC), são constituídos por carbonos ligados covalentemente com hibridização  $sp^2$  e arranjados em hexágonos (FRANK *et al.*, 2010; GAO; SHI; LI, 2019; KOCHMANN; HIRSCH; WOLFBEIS, 2012). Com o entrelaçamento das estruturas tubulares ou folhas ocorre a formação dos poros (GAO; SHI; LI, 2019), com geração majoritária de mesoporos (PUNCKT *et al.*, 2010). Esses materiais se destacam pela maior condutividade elétrica em relação ao CA, mas com áreas superficiais específicas inferiores a  $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (GAO; SHI; LI, 2019).

Considerando os eletrólitos, podem ser empregadas soluções aquosas, orgânicas ou líquidos iônicos (LIs). Eletrólitos aquosos são formados com a dissolução de eletrólitos fortes em água, sendo o meio um limitante para a aplicação de altos potenciais na célula (até  $1,23 \text{ V}$ ), o que limita o acúmulo de energia. Dentre as vantagens, merecem destaque a elevada quantidade de substâncias solúveis em água, o preço acessível e a condutividade iônica elevada. Os eletrólitos mais utilizados são: ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), hidróxido de potássio (KOH), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), cloreto de potássio (KCl) e ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (GAO; SHI; LI, 2019).

Os eletrólitos orgânicos são os mais utilizados em células comerciais e possuem uma janela de estabilidade mais ampla (2 - 4 V), sendo normalmente compostos por acetonitrila ou carbonatos orgânicos como solvente. As principais espécies dissolvidas nesse meio são sais de amônio, como  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  e sais de fluoreto, como  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ; e  $\text{AsF}_6^-$  (GAO; SHI; LI, 2019). Entretanto, muitas dessas substâncias apresentam elevada toxicidade, volatilidade e são inflamáveis (WANG *et al.*, 2015).

Por último, os LIs consistem em sais orgânicos líquidos a temperatura ambiente, apresentam elevada janela de estabilidade eletroquímica (5 - 6 V) (VAN AKEN; BEIDAGHI; GOGOTSI, 2015) e não são voláteis (KIM *et al.*, 2010). Porém, como desvantagem, estão a baixa condutividade iônica e a elevada viscosidade (ZHONG *et al.*, 2015). Como representantes desse grupo há os LIs imidazólicos (BALDUCCI *et al.*, 2007; ORTEGA, 2017) e os baseados em sais de amônio quaternário (ZHONG *et al.*, 2015). Muitos estudos têm sido realizados com esses eletrólitos em diferentes materiais carbonosos como eletrodos. Lewandowski *et al.* (2010) realizaram estudos comparando os três tipos de eletrólitos com carvão ativado nos eletrodos. Concluíram que nessas condições, os LIs apresentam a maior energia específica, os aquosos a maior potência específica e uma mistura entre eletrólitos orgânicos e LIs resulta na elevação tanto da energia específica quanto da potência específica.

Finalmente, os SCs de primeira geração não foram capazes de competir com baterias no quesito de energia específica e, por isso, foram desenvolvidos novos dispositivos com mecanismo de acúmulo de energia híbrido, ou seja, tanto por processos de DCE quanto por reações faradáicas.

### **2.3 Supercapacitores redox: segunda geração**

Existem classificações para os SCs com relação a origem e o mecanismo de armazenamento de energia. Os SCs de primeira geração são descritos como simétricos por serem construídos com eletrodos capacitivos iguais (ROLDÁN *et al.*, 2015). Existem SCs assimétricos construídos com diferentes materiais nos eletrodos e dentro dessa classe existem os SCs híbridos, composto por um eletrodo capacitivo e um eletrodo típico de baterias (ROLDÁN *et al.*, 2015). Existem também os SCs redox que podem ser simétricos ou assimétricos e armazenam energia pela DCE e por reações faradáicas de oxirredução (ROLDÁN *et al.*, 2015), elevando a energia específica e mantendo a potência específica (CHUN *et al.*, 2015).

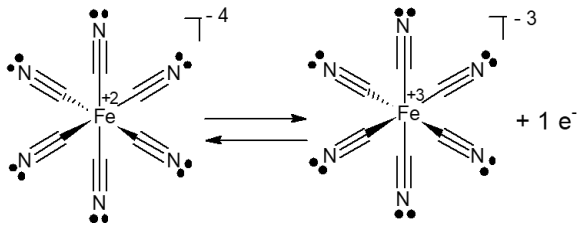


Nos SCs redox baseados em aditivos redox, há a adição de substâncias ao eletrólito, que são capazes de sofrer reações de oxirredução (ou redox) (AKINWOLEMIWA; PENG; CHEN, 2015). Desde 2010, aditivos redox estão sendo muito utilizados por se tratarem de uma alternativa econômica para aumentar a capacitância de uma célula até mesmo em eletrólitos aquosos que são ambientalmente mais aceitos. Além disso, podem operar em baixas temperaturas e evitam processos de corrosão nos coletores de corrente (AKINWOLEMIWA; PENG; CHEN, 2015). Porém, o uso dos aditivos redox ainda possuem dificuldades a serem superadas tais como a autodescarga das células. Outra desvantagem é que algumas reações redox não são completamente reversíveis, reduzindo a eficiência energética da célula (AKINWOLEMIWA; PENG; CHEN, 2015).

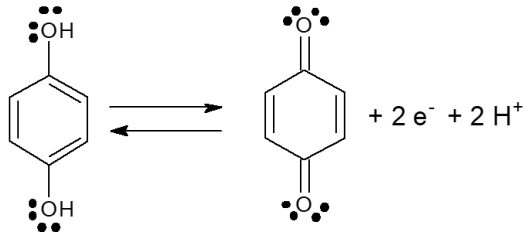
Para a ocorrência das reações redox, além de manter as propriedades texturais de eletrodos de primeira geração (como a elevada área superficial específica), os materiais de carbono devem oferecer a mais alta condutividade e garantir a adsorção dos aditivos. Nesse sentido, os nanomateriais de carbono tais como os NTC são os mais adequados para SCs redox pois garantem uma elevada condutividade e mantêm adequada área superficial específica (GAO; SHI; LI, 2019; ROLDÁN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2014). Além disso, com a adição de grupos funcionais à estrutura dos NTC, modificando a polarização e a estrutura eletrônica do material, é possível que a célula obtenha ganhos em desempenho eletroquímico (GAO; SHI; LI, 2019; WANG *et al.*, 2014).

Os aditivos redox mais utilizados são azul de metileno (ROLDÁN *et al.*, 2012), brometo de potássio, iodeto de potássio (CHUN *et al.*, 2015; AKINWOLEMIWA; PENG; CHEN, 2015), sais de ferro, quinonas, fenantrolina e índigo de carmim (ROLDÁN, *et al.*, 2011). Neste trabalho serão utilizados como eletrólitos redox o hexacianoferrato (II) de potássio ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) (HCF) e a hidroquinona ( $HOC_6H_4OH$ ) (HQ) (LEE *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2014; ROLDÁN, 2011; SIRISINUDOMKIT *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018).

O HCF é um complexo octaédrico com ferro (II) ( $Fe^{+2}$ ) como centro metálico e cianetos ( $CN^-$ ) como ligantes. Na reação de redução, o ferro (III) ( $Fe^{+3}$ ) recebe um elétron ( $e^-$ ) e se transforma em  $Fe^{+2}$  (Equação 3) (LEE *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2018; SIRISINUDOMKIT *et al.*, 2017). Já a HQ é uma molécula orgânica composta por um anel aromático e grupos hidroxilas na posição *para*. Durante a oxidação, as hidroxilas se transformam em grupos cetônicos, liberando elétrons ( $e^-$ ), hidrônios ( $H^+$ ) e a quinona ( $OC_6H_4O$ ) (Equação 4) (ROLDÁN, *et al.*, 2011; ROLDÁN, *et al.*, 2015).



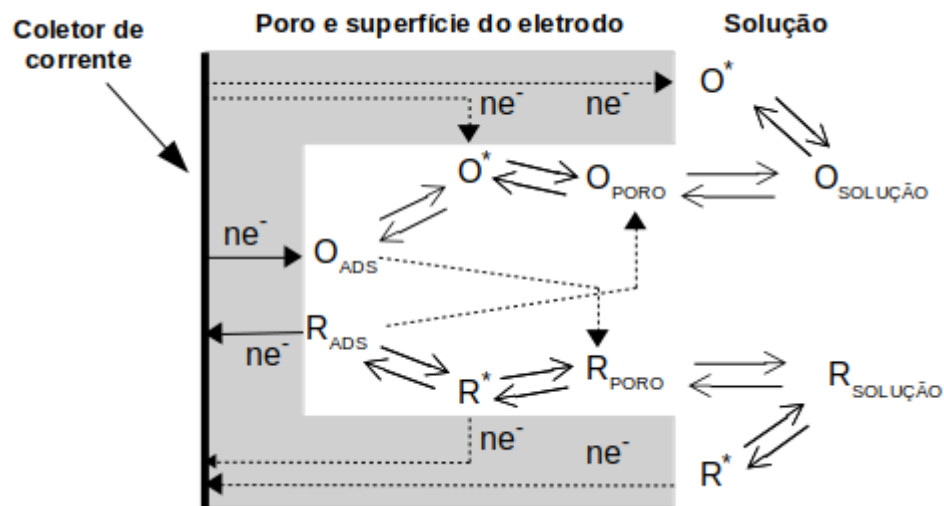
(3)



(4)

Os processos faradaicos acontecem no interior dos poros dos eletrodos. A troca de elétrons ocorre após a dessolvatação e acúmulo das espécies redox na interface através de dois mecanismos diferentes: adsorção ou eletrosorção. No primeiro caso, os aditivos redox são adsorvidos na superfície do eletrodo sem a necessidade da aplicação de um potencial. Na eletrosorção, as espécies se concentram na interface dos eletrodos devido à presença do campo elétrico externo (AKINWOLEMIWA; PENG; CHEN, 2015) (Figura 7).

Figura 7 - Mecanismo armazenamento de energia em supercapacitores redox



Fonte: Próprio autor.

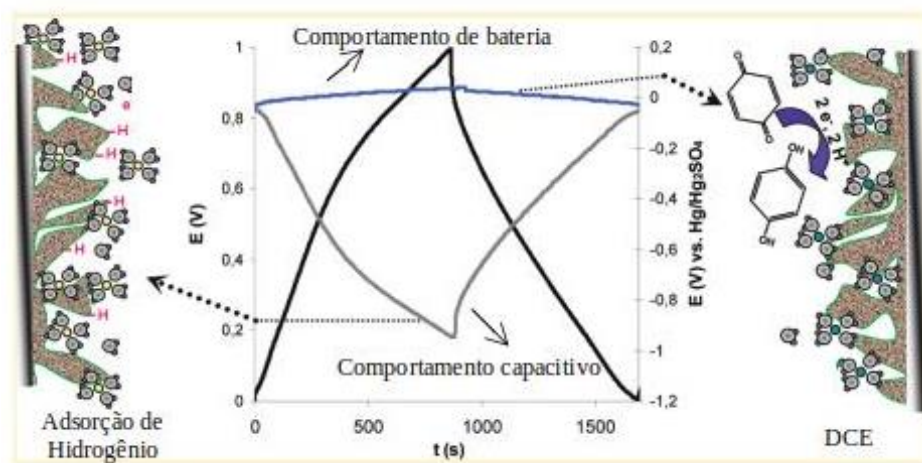
Durante o processo faradaico, o potencial é mantido praticamente constante, sendo regido pela Equação de Nernst (Equação 5).

$$V = V_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (5)$$

onde,  $V$  é o potencial da célula,  $V_0$  o potencial padrão da reação,  $R$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura e  $a_O$  e  $a_R$  são as atividades das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente.

O mecanismo faradaico se manifesta em curvas galvanostáticas conforme ilustrado na curva em azul na Figura 8, referente ao eletrodo positivo de um SC contendo eletrodos de CA e HQ dissolvida em meio ácido. Nessa célula, tem-se um comportamento típico de baterias no eletrodo positivo (que opera com potenciais de eletrodo constantes, conforme ilustrado pela curva em azul) e um comportamento típico de capacitor no eletrodo negativo (com típico perfil triangular, conforme a curva em cinza), resultando em uma célula com mecanismo de acúmulo de carga híbrido.

Figura 8 - Mecanismo de acúmulo de carga em carvão ativado em meio ácido com hidroquinona



Fonte: Adaptado de Roldán *et al.* (2011).

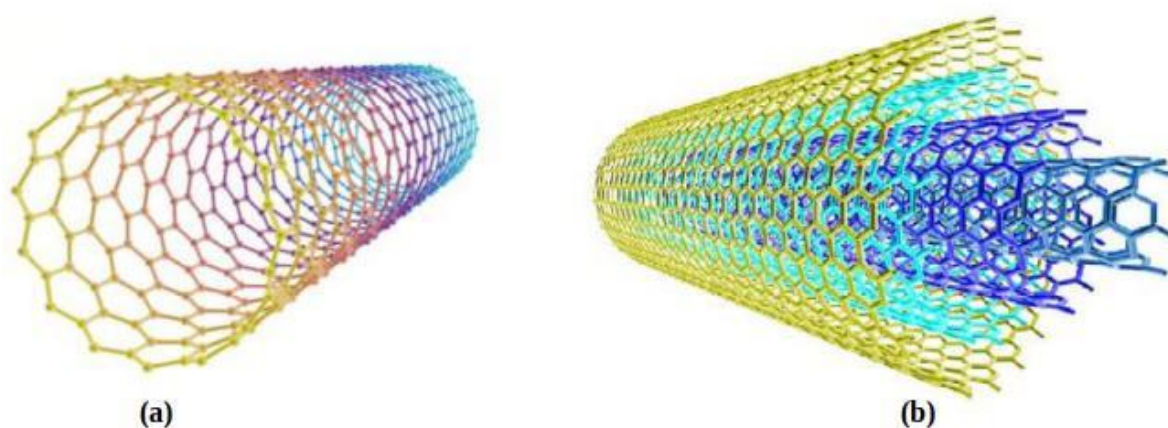
#### 2.4 Nanotubos de carbonos

Dentre os materiais mais utilizados em SCs estão os NTC. As características que tornam esses materiais interessantes para aplicação em dispositivos de armazenamento eletroquímico de energia são: excelente condutividade elétrica (de  $1,4 \times 10^4$  -  $4,1 \times 10^4$  S  $m^{-1}$ ) (MIAO, 2011) e a área superficial (até  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (YU; DAVIES; CHEN, 2012).

Os NTC possuem estrutura tubular com diâmetro de ordem nanométrica (FERNANDES, 2008) sendo classificados em dois tipos: nanotubos de carbono de paredes

simples - formados por apenas um tubo cilíndrico (Figura 9a); e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCMP) - compostos por tubos concêntricos (Figura 9b) (SANTOS, 2015). Tanto a estrutura nanométrica quanto a presença de ligações carbônicas exclusivamente do tipo  $sp^2$  são o que conferem ao material a excelente condutividade elétrica (GAO; SHI; LI, 2019).

Figura 9 - Estrutura dos nanotubos de carbono



Em (a) nanotubo de carbono de paredes simples e (b) nanotubo de carbono de paredes múltiplas.  
Fonte: Adaptado de Fernandes (2008).

A hidrofobicidade dos NTC é um das desvantagens para a sua utilização como eletrodos imersos em eletrólitos aquosos ou próticos. Uma abordagem estudada por pesquisadores tem sido a incorporação de grupos funcionais como - COOH, - COH e - OH nas estruturas dos NTC (KIM *et al.*, 2012; SANTOS, 2015). Essa modificação garante o aumento da molhabilidade em solventes polares (ROSCA *et al.*, 2005), aumenta a adsorção dos aditivos redox e, além disso, os grupos funcionais também podem armazenar energia em um mecanismo pseudocapacitivo. Um dos processos de funcionalização mais utilizados é a oxidação ácida com emprego de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) (YU *et al.*, 2008) ou uma mistura de  $HNO_3$  com  $H_2SO_4$  (SATISHKUMAR, 2008; WANG *et al.*, 2008).

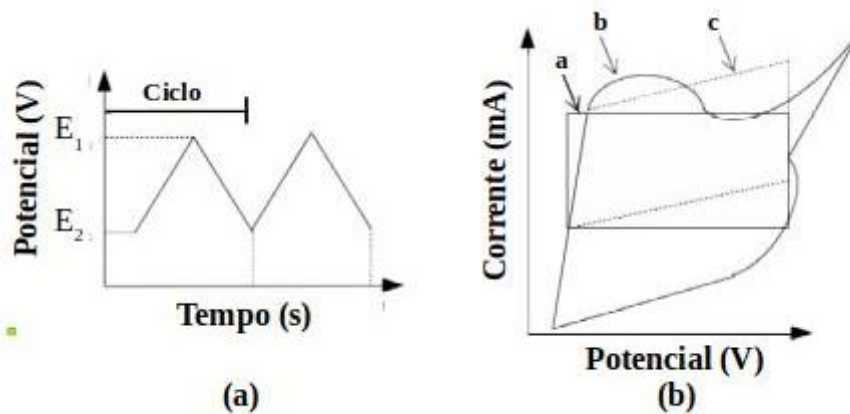
## 2.5 Técnicas eletroquímicas empregadas no estudo de supercapacitores

Nessa sessão serão discutidas as principais técnicas eletroquímicas empregadas nesse trabalho para o estudo dos SCs.

### 2.5.1 Voltametria cíclica

A VC é uma técnica eletroquímica baseada na aplicação de uma varredura linear de potencial ( $dV/dt$ ), de modo cíclico, e registro da corrente gerada em um sistema (Figura 10a). Em SCs, baseados na formação da DCE, as curvas obtidas por VC são gráficos de corrente *versus* potencial com perfis retangulares, conforme ilustrado na Figura 10b.

Figura 10 - Curva de aplicação de taxa de potencial pelo tempo



Estão ilustrados em (a) a variação linear do potencial com o tempo e em (b) gráficos de corrente *versus* potencial para SCs.

Fonte: Próprio autor.

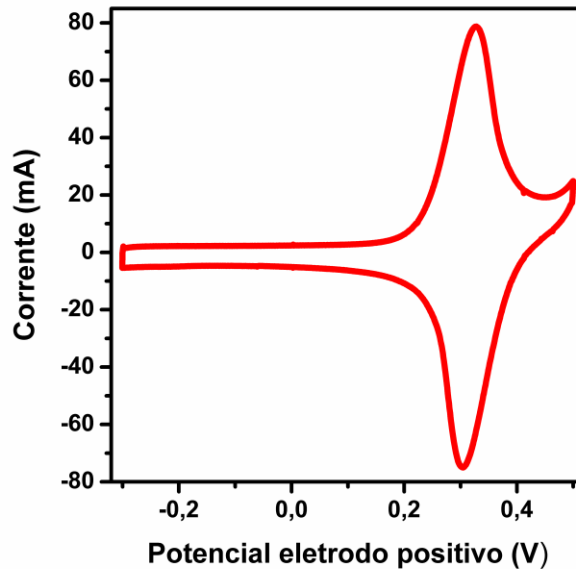
A curva *a* (Figura 10b) representa o comportamento de um capacitor ideal durante a VC. Esse perfil quadrangular é resultado da  $dV/dt$  e capacitância ( $C$ ) constantes, que geram correntes ( $i$ ) constantes durante o carregamento e descarregamento do dispositivo, de acordo com a Equação 6 (BRETT; BRETT, 1994).

$$i = \frac{CdV}{dt} \quad (6)$$

Os voltamogramas tornam-se distorcidos, conforme ilustrado na Figura 10b, quando há a presença da resistividade. Por último, a curva *b* (Figura 10b) apresenta os picos referentes a ocorrência de reações faradáticas (redução/oxidação) – processos também conhecidos como pseudocapacitivos (FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001).

Uma curva real de VC para SC redox está ilustrada na Figura 11. No gráfico há a presença dos picos de oxidação/redução que caracterizam a ocorrência de reações eletroquímicas.

Figura 11 - Voltametria cíclica para hexacianoferrato(II) de potássio em meio básico com nanotubo de carbono não modificado na velocidade de  $15 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: Próprio autor.

O acúmulo de carga nesses dispositivos ocorre simultaneamente por dois mecanismos, pela formação da DCE e pelas reações faradaicas (oxidação/redução) (Equação 7).

$$Q_T = Q_{DCE} + Q_{FAR} \quad (7)$$

onde,  $Q_T$  é a carga total acumulada,  $Q_{DCE}$  é a carga associada à formação da DCE e  $Q_{FAR}$  a carga associada a reações de oxirredução. O potencial nos picos obedece a Equação de Nernst (Equação 5) (BARD, 2001; ORTEGA, 2017).

Esses picos de oxirredução são utilizados para a análise da reversibilidade de uma reação. Quanto mais próxima de 1 estiver o módulo da razão das correntes anódica ( $I_{ano}$ ) e catódica ( $I_{cat}$ ), maior será a reversibilidade da reação (PEREIRA; KUBOTA, 2004). Além disso, a quantidade total de carga faradaica acumulada nos eletrodos ( $Q_{FAR}$ ) é determinada com a integração da área sob esses picos (Equação 8) (ORTEGA, 2017; WANG; PILON, 2012). Conhecendo  $Q_{FAR}$  é possível determinar a quantidade de espécies eletrosorvidas ( $\Gamma$ ) (Equação 9).

$$Q_{FAR} = \int \frac{idV}{dt} \quad (8)$$

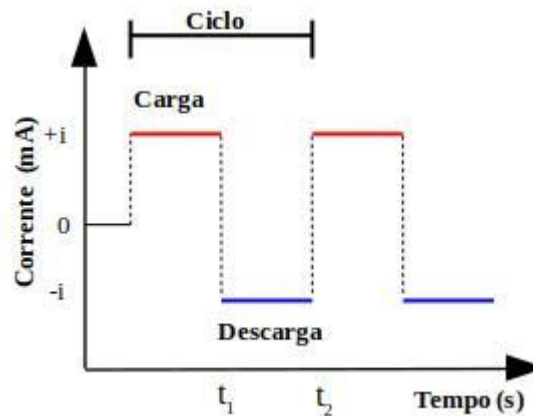
$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (9)$$

onde,  $n$  é o número de elétrons trocados,  $A$  é a área do eletrodo e  $F$  é a constante de Faraday.

### 2.5.2 Medidas galvanostáticas: Cronopotenciometria Cíclica

Medidas de cronopotenciometria cíclica (CC) objetivam obter da variação do potencial de célula em função do tempo (LEFROU; FABRY; POIGNET, 2012). Essa técnica é baseada na aplicação de uma corrente constante (galvanostática) e na leitura dos potenciais da célula e/ou do eletrodo positivo ou do eletrodo negativo a partir de uma referência (BARD, 2001). Um ciclo galvanostático em um SC é composto por uma etapa de carga de corrente positiva e por uma etapa de descarga de corrente negativa (Figura 12).

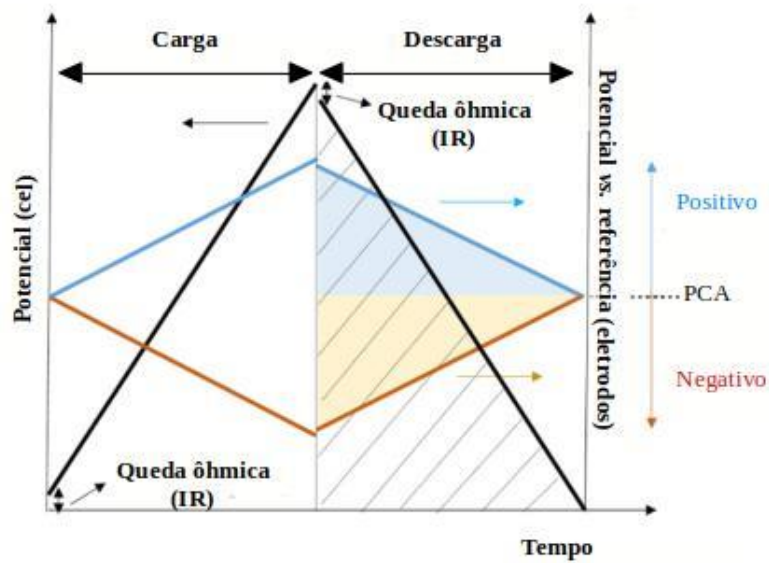
Figura 12 – Corrente em função do tempo em ciclos galvanostáticos



Fonte: Próprio autor.

A Figura 13 ilustra a evolução do potencial em função do tempo da célula e dos eletrodos de um SC de DCE durante a carga e a descarga de um ciclo galvanostático.

Figura 13 - Curva galvanostática da célula e dos eletrodos de um SC de DCE



Fonte: Adaptado de Ortega (2017).

O formato triangular ocorre devido a variação linear do potencial durante a carga e a descarga. Quando o potencial mínimo/máximo determinado pelo operador é alcançado, a corrente inverte de sinal e a reta muda de inclinação. A partir das curvas galvanostáticas são obtidas algumas informações sobre a célula e os eletrodos. O potencial da célula  $V$  é determinado a partir da diferença entre os potenciais dos eletrodos (Equação 10) (ORTEGA, 2017; ROLDÁN *et al.*, 2015).

$$V = V_{\text{POSITIVO}} - V_{\text{NEGATIVO}} \quad (10)$$

onde,  $V_{\text{NEGATIVO}}$  é o potencial do eletrodo negativo e  $V_{\text{POSITIVO}}$  é o potencial do eletrodo positivo.

A capacidade de armazenamento de carga pode ser mensurada pela capacitância específica de célula ( $C_{\text{CEL}}$ ) (Equação 11) e de eletrodos positivo ( $C_{\text{POSITIVO}}$ ) (Equação 12) e negativo ( $C_{\text{NEGATIVO}}$ ) (Equação 13) (ORTEGA, 2017; ROLDÁN *et al.*, 2015).

$$C_{\text{CEL}} = \frac{2i \int V dt_{\text{DESCARGA}}}{V_{\text{DESCARGA}}^2 (m_{\text{POSITIVO}} + m_{\text{NEGATIVO}})} \quad (11)$$

$$C_{\text{POSITIVO}} = \frac{2i \int V_{\text{POSITIVO}} dt_{\text{DESCARGA,POSITIVO}}}{V_{\text{DESCARGA,POSITIVO}}^2 m_{\text{POSITIVO}}} \quad (12)$$

$$C_{\text{NEGATIVO}} = \frac{2i \int V_{\text{NEGATIVO}} dt_{\text{DESCARGA,NEGATIVO}}}{V_{\text{DESCARGA,NEGATIVO}}^2 m_{\text{NEGATIVO}}} \quad (13)$$



onde  $m_{\text{POSITIVO}}$  é a massa ativa do eletrodo positivo,  $m_{\text{NEGATIVO}}$  é a massa ativa do eletrodo negativo e  $V_{\text{DESCARGA}}$  é o potencial do início da descarga. A integração dos sinais correspondem a integração das áreas hachuradas na curva galvanostática ilustrada na Figura 13.

Algumas grandezas são utilizadas para avaliação do desempenho de SCs, dentre elas, energia específica ( $E_{\text{ESP}}$ ) e potência específica ( $P_{\text{ESP}}$ ) (BROUSSE; TOUPIN; BÉLANGER, 2004; ORTEGA, 2017). Esses parâmetros podem ser calculados pelas equações 14 e 15, respectivamente.

$$E_{\text{ESP}} = \frac{I \int V dt_{\text{DESCARGA}}}{(m_{\text{POSITIVO}} + m_{\text{NEGATIVO}})} \quad (14)$$

$$P_{\text{ESP}} = \frac{E_{\text{ESP}}}{\Delta t_{\text{DESCARGA}}} \quad (15)$$

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

Na Figura 13 foram destacadas as variações nos potenciais no início das etapas de carga ou descarga denominadas quedas ôhmicas. Esses eventos estão relacionados com a resistência do sistema (Equação 16) (BURKE; MILLER, 2010; ORTEGA, 2017).

$$RSE = \frac{V_{\text{MAX,CARGA}} - V_{\text{MAX,DESCARGA}}}{I} \quad (16)$$

onde,  $V_{\text{MAX,CARGA}}$  é o potencial máximo atingido pelo SC na carga,  $V_{\text{MAX,DESCARGA}}$  é o potencial máximo da descarga descontado da queda ôhmica.

Finalmente, a eficiência coulômbica ( $\varepsilon$ ) (Equação 17) é utilizada na avaliação da eficiência do consumo de corrente que pode ser perdida com a decomposição do eletrólito ou do eletrodo, em autodescarga e devido à presença de curtos-circuitos (LUNA, 2013; ORTEGA, 2017).

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{\text{DESCARGA}}}{\Delta t_{\text{CARGA}}} 100\% \quad (17)$$

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

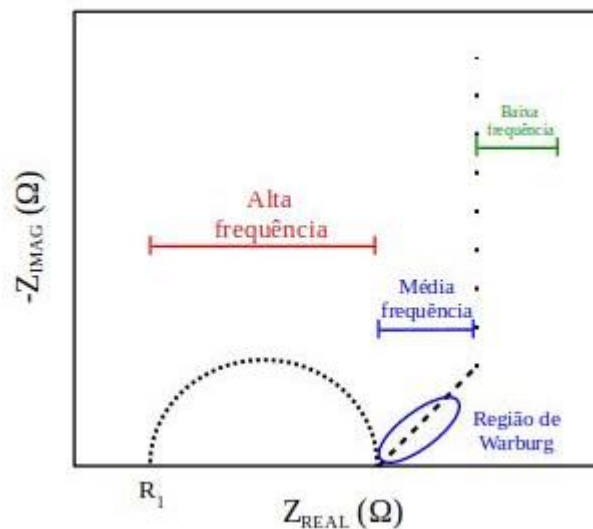
### 2.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica que utiliza perturbação de corrente ou de potencial alternados. Como resposta, é obtida a impedância ( $Z$ ) que é uma variável complexa (BARD, 2001; BÉGUIN; FRÁCKOWIAK, 2013). Essa

grandeza descreve a resistência oriunda de diferentes elementos resistivos no sistema, mas também reflete processos capacitivos e indutivos (BÉGUIN; FRÁCKOWIAK, 2013).

O Diagrama de Nyquist é utilizado na representação de  $Z$ . A parte real é representada no eixo  $x$  ( $Z'$ ) e a parte imaginária no eixo  $y$  ( $Z''$ ) (BÉGUIN; FRÁCKOWIAK, 2013). Na Figura 14 está representado um diagrama de Nyquist típico de SCs.

Figura 14 - Diagrama de Nyquist para um supercapacitor



Fonte: Próprio autor.

Nesse diagrama, cada ponto é obtido em uma determinada frequência. Em regiões de alta frequência, o primeiro ponto no eixo  $x$  ( $R_1$ ) é frequentemente correlacionado com a resistência do eletrólito, do eletrodo e de contato entre os componentes da célula; o diâmetro da semicircunferência descreve a resistência associada à transferência de carga tanto para a formação da DCE no SC quanto para as reações faradaicas. A região de Warburg está localizada na região de média frequência e consiste em uma reta de aproximadamente  $45^\circ$  que se correlaciona com eventos difusionais na interface eletrodo/eletrólito. Na região de baixa frequência há uma reta típica de processos capacitivos cuja inclinação está associada a homogeneidade da estrutura porosa e semelhança com um capacitor ideal (BARD, 2001; BÉGUIN; FRÁCKOWIAK, 2013; SANTOS JUNIOR *et al.*, 2019).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais e procedimentos

Como eletrólitos aquosos foram preparadas três diferentes soluções básicas. Uma solução de KOH (3,0 M) foi utilizada como eletrólito convencional e como eletrólito suporte em todos os experimentos. Os eletrólitos redox foram preparados dissolvendo no eletrólito suporte 0,4 M de HQ e 0,1 M de HCF.

Como eletrodos porosos de carbono foram utilizados: um CA - sintetizado no Laboratório de Química de Materiais do Instituto Nacional del Cárbon (Oviedo, Espanha); um nanotubo de carbono de paredes múltiplas não-modificado (n-NTC) - sintetizado no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG e o mesmo nanotubo de carbono de paredes múltiplas oxidado (oxi-NTC).

Para a oxidação de 3 g de n-NTC foram utilizados  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como reagentes, 45 mL e 135 mL, respectivamente ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Por 20 minutos, a suspensão foi submetida a banho de ultrassom a 70 °C e agitação permanente de 430 rpm. Após isso, a mistura foi diluída sobre banho de gelo, lavada com água destilada e filtrada até obter uma solução neutra. Finalmente, o oxi-NTC foi seco em estufa a 100 °C por 12 h.

Politetrafluoroetileno (PTFE, Sigma Aldrich) foi utilizado como ligante para o preparo dos eletrodos. Membranas de fibras de vidro (Whatman), com poros de 1,5  $\mu\text{m}$  e espessura de 435  $\mu\text{m}$ , foram utilizadas como separadores na confecção das células eletroquímicas.

#### 3.2 Preparo dos eletrodos

Os eletrodos foram preparados com massa total de aproximadamente 20 mg, compostos por 90% em massa de materiais de carbono (CA, n-NTC e oxi-NTC) e 10% por PTFE. Os materiais foram macerados e prensados com carga de 6 t, resultando em pastilhas de 1,13  $\text{cm}^2$  de área e com aproximadamente 0,2 mm de espessura.

#### 3.3 Caracterização dos eletrodos de carbono

Medidas termogravimétricas foram realizadas na faixa que compreende a temperatura ambiente até 800 °C, sob um fluxo de ar sintético de 25  $\text{mL min}^{-1}$ , sendo a taxa de aquecimento igual a 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . As medidas foram realizadas empregando um equipamento *TA Instruments TGA Q5000*.

As análises de Raman utilizaram o Espectrômetro Raman de Senterra, *Bruker* (EUA). Como detector foi utilizado o CCD, com microscópio óptico da marca *Olympus BX51* e laser de 633 nm. A potência do laser foi de 2 mW, sendo a resolução do espectro igual a  $2,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas no equipamento *JEOL 2000 EX-II* com feixe de elétrons acelerados a 160 keV. Para a realização das medidas, as amostras foram dispersas em etanol e em banho de ultrassom e, finalmente, depositadas em grades de cobre.

Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) foram obtidas a 77 K, no equipamento *Quantachrome Autosorb iQ2*. Para o cálculo da área superficial específica foi utilizado o modelo Brunauer-Emmette-Teller (BET). O método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) foi empregado no cálculo da distribuição de poros.

Finalmente, as medidas de resistência elétrica em corrente contínua (c.c.) foram realizadas no equipamento, *Keithley* (EUA), modelo 238 *High Current Source Measure Unit*, pelo método de quatro pontas. Os fatores de correção empregados no cálculo da resistividade estão fundamentados no trabalho de Giroto e Santos (2002).

### 3.4 Montagem das células eletroquímicas

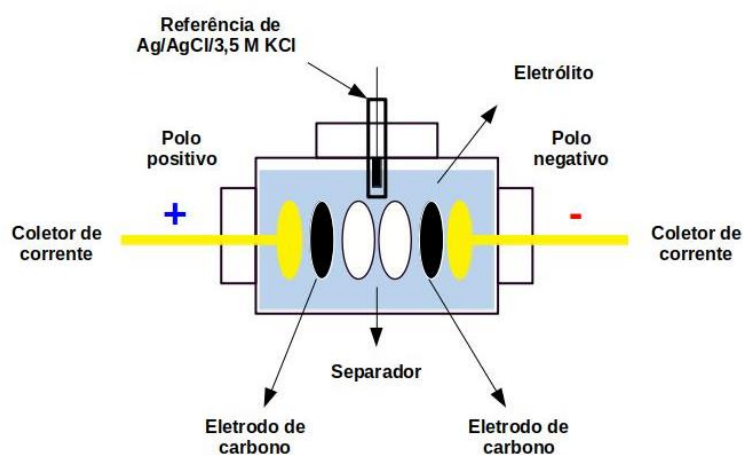
Experimentos em configuração de três eletrodos foram utilizados, inicialmente, para o estudo eletroquímico da interface entre os nanotubos de carbono (eletrodo de trabalho) imersos nos diferentes eletrólitos. Para isso, pastilhas de CA foram utilizadas como contra-eletrodos e uma terceira conexão empregando uma referência de prata-cloreto de prata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}/3,5 \text{ M KCl}$ ). As células foram construídas sobre um suporte com formato “T” (Figura 15), onde os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo foram separados por membranas de fibras de vidro e os contatos elétricos garantidos por coletores de corrente de ouro (Figura 16).

Figura 15 - Célula suporte de teflon® para estudos em configuração de três eletrodos em formato (T)



Fonte: Próprio autor.

Figura 16 - Representação esquemática da disposição dos componentes no interior da célula



Fonte: Próprio autor.

O SC redox foi construído com montagem similar à anterior. Nesse caso, substituindo os eletrodos por pastilhas de NTCMP contendo o aditivo redox pré-adsorvido. Os experimentos de adsorção foram feitos adicionando 1 g de cada NTCMP em solução saturada de HQ ou HCF, seguido de agitação por 24 h. Em seguida o sólido foi filtrado, lavado com água deionizada (500 mL) e seco em estufa por 24 h a 75 °C.

As melhores combinações eletrodo/eletrólito e sua posição como eletrodos positivo e negativo foram escolhidas baseando-se nos resultados dos experimentos em três eletrodos. A adsorção do aditivo redox é necessária para garantir a menor massa de material ativo contida na célula e para a normalização gravimétrica correta dos parâmetros eletroquímicos.

### 3.5 Caracterizações eletroquímicas

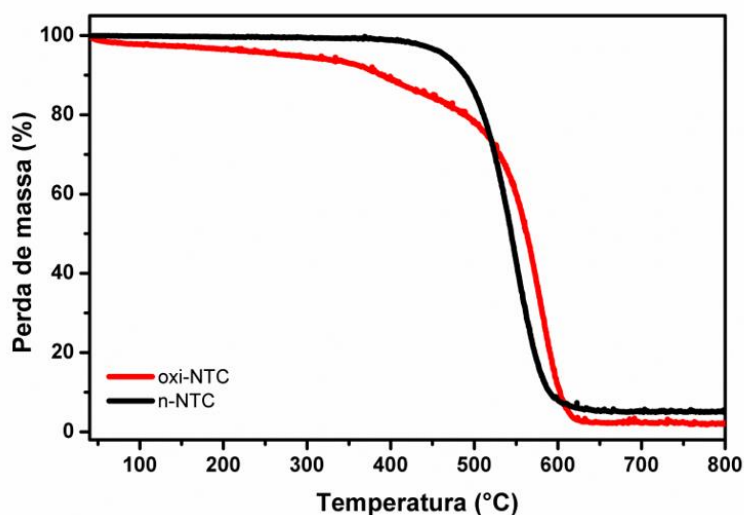
Como caracterizações eletroquímicas foram utilizadas a VC, a CC e a EIE, a 25 °C, realizadas em um potenciostato/galvanostato VMP3 *BioLogic*. Nas medidas de VC, foram empregadas velocidades de varredura na faixa de 5 a 30 mV s<sup>-1</sup> na configuração de 3 eletrodos para o estudo das interfaces eletrodo/eletrólito redox (nessa configuração emprega-se a referência de Ag/AgCl/3,5 M KCl como terceira conexão). Medidas de VC na configuração de 2 eletrodos (sem o emprego de referência) são realizadas para a avaliação da célula completa (supercapacitor). Testes galvanostáticos foram empregados no estudo do SC, utilizando densidades de corrente entre 0,1 e 2,0 A g<sup>-1</sup>, com uma pseudoreferência de prata que possibilita a análise simultânea da tensão da célula e dos potenciais de cada eletrodo. Por último, medidas de EIE foram realizadas em potencial de circuito aberto (E.C.A.), com uma corrente de perturbação alternada (c.a.) de 5 mV de amplitude e com frequências variando de 100 kHz até 0,01 Hz.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos eletrodos de carbono

Nessa seção os NTCMP serão analisados por diferentes técnicas. A análise termogravimétrica (TG) permite avaliar as mudanças na superfície dos oxi-NTC em relação ao n-NTC. O primeiro evento térmico a ser destacado é a diminuição mássica até 120 °C, que está associada com a remoção de água fisissorvida da superfície dos materiais. As perdas de grupos funcionais oxigenados acontecem entre 120 e 400 °C e, após isso, inicia-se a degradação da estrutura carbônica dos nanotubos que acontece até 640 °C. Na Figura 17 são apresentadas as curvas TG para os dois NTCMP estudados. Em preto e em vermelho estão representadas as curvas TG do n-NTC e do oxi-NTC, respectivamente.

Figura 17 - Análise termogravimétrica dos NTCMP

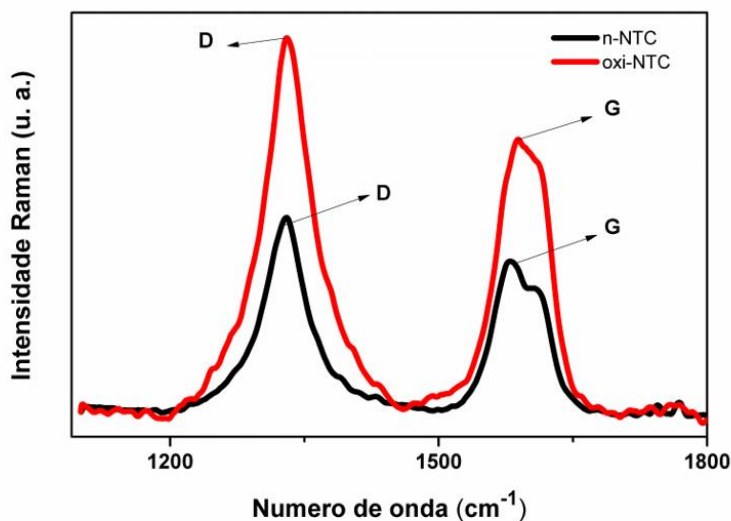


Fonte: Próprio autor.

O n-NTC possui a menor quantidade de água fisissorvida ( $0,15\% \text{ m m}^{-1}$ ) e a maior perda de massa acontece entre 400 e 800 °C ( $94\% \text{ m m}^{-1}$ ). A perda mássica relativa aos grupos funcionais totaliza 1,2%. Por outro lado, a presença dos grupos funcionais oxigenados em oxi-NTC é alta ( $8,8\% \text{ m m}^{-1}$ ), favorecendo o maior acúmulo de água fisissorvida nesse material ( $2,4\% \text{ m m}^{-1}$ ) e demonstrando a eficiência do processo de funcionalização empregado.

A funcionalização ácida dos NTC é conveniente para aumentar a hidrofiliidade do material entre outras vantagens para o uso destes como eletrodos. Entretanto, o principal inconveniente está nas quebras das estruturas carbônicas  $\text{sp}^2$  dos NTC, necessárias para o estabelecimento de novas ligações com os grupos funcionais, gerando defeitos nas estruturas gráficas. A extensão desses defeitos pode ser avaliada pela Espectroscopia Raman. A diminuição da razão entre as intensidades das bandas G - correspondentes aos picos gráficas (entre  $1500 \text{ cm}^{-1}$  e  $1660 \text{ cm}^{-1}$ ) – e D – correspondentes aos picos de desordem (entre  $1200 \text{ cm}^{-1}$  e  $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) - indica o aumento de defeitos nos NTC após a funcionalização. Os espectros Raman estão apresentados na Figura 18 para ambos os NTCMP.

Figura 18 - Espectroscopia Raman dos NTCMP

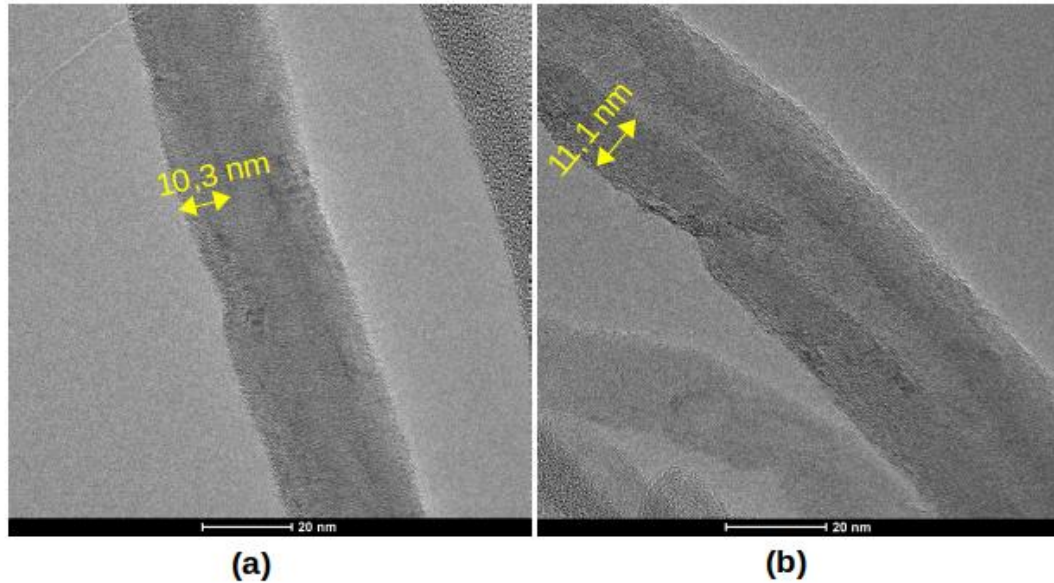


Fonte: Próprio autor.

A razão das intensidades  $I_G/I_D$  correspondem a 0,72 e 0,77 para o oxi-NTC e n-NTC, respectivamente. A menor razão para o oxi-NTC traduz o aumento da intensidade da banda de desordem causada pelo processo de oxidação. Entretanto, essa redução não é grande o suficiente para descaracterizar os oxi-NTC. Apesar do aumento no grau de funcionalização, calculado pela medida TG em  $8,8\% \text{ m m}^{-1}$ , os oxi-NTC retêm sua morfologia e as múltiplas paredes que compõem os nanotubos. Isso pode ser atestado comparando-se as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), apresentadas na Figura 19.



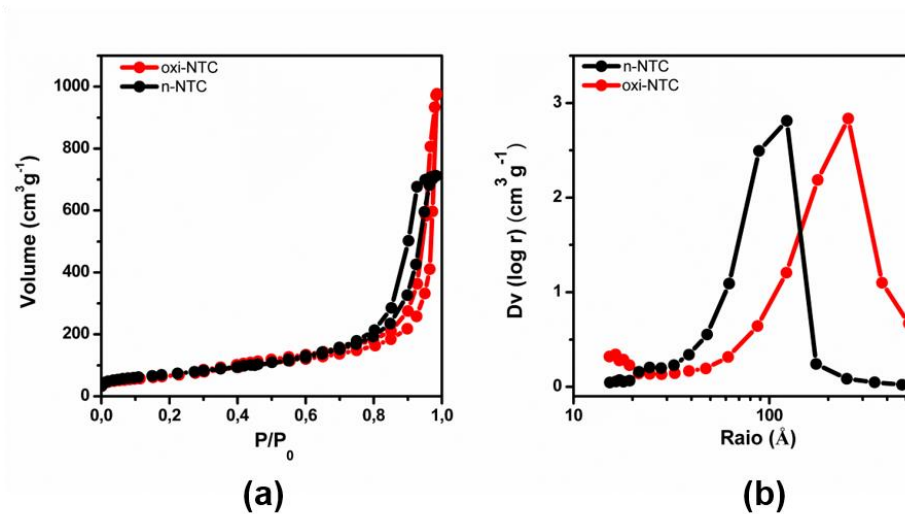
Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NTCMP



Em (a) n-NTC e (b) oxi-NTC.  
 Fonte: Próprio autor.

As propriedades texturais dos materiais de carbono são muito importantes para o desempenho como eletrodos de supercapacitores. As mais importantes são a área superficial específica ( $A_{BET}$ ) e a distribuição de tamanho dos poros. Essas propriedades foram quantificadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para ambos os NTCMP (Figura 20a).

Figura 20 - Propriedades texturais dos NTCMP



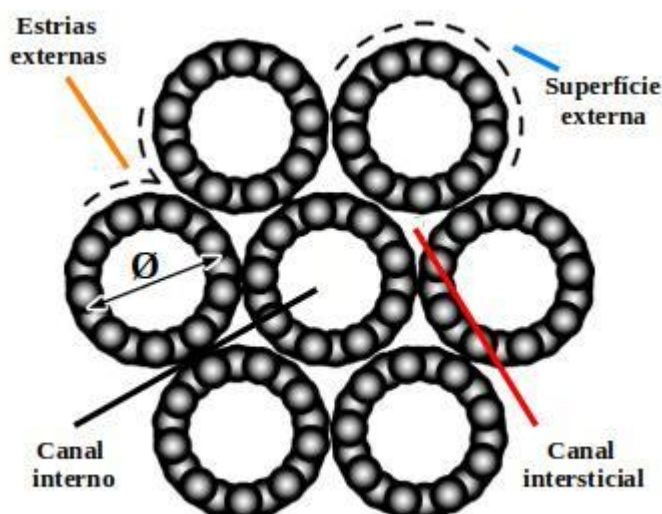
Em (a) estão as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e em (b) a distribuição de tamanho dos poros dos NTCMP.

Fonte: Próprio autor.

Os valores calculados de  $A_{\text{BET}}$  correspondem a  $235 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $254 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , para n-NTC e oxi-NTC, respectivamente. Esses valores são típicos para NTC cujos valores de  $A_{\text{BET}}$  variam de  $100 - 450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (RASHID *et al.*, 2014; YU; DAVIES; CHEN, 2012). O aumento do valor de  $A_{\text{BET}}$  para o oxi-NTC pode ser justificado pelo aumento no número de defeitos causados pela oxidação do material, formando novas cavidades e sítios de adsorção nos nanotubos. Porém, deve ser ressaltado que essa diferença não é significativa e está próxima do erro da técnica.

A distribuição do tamanho de poros nos materiais é apresentada na Figura 20b. As distribuições revelam que ambos os materiais são majoritariamente mesoporosos. De fato, a maior extensão dos sítios de adsorção nos NTC são devidos à superfície externa e aos canais intersticiais e estrias externas formadas com o emaranhamento dos tubos (Figura 21). Sítios de adsorção microporosos, tais como os canais internos dos tubos que possuem diâmetros nanométricos, não são acessíveis pelas moléculas de  $\text{N}_2$ . Isso justifica a distribuição de poros encontrada. Além disso, o conhecimento dessa distribuição de poros empregando  $\text{N}_2$  são também úteis para avaliar a acessibilidade dos íons do eletrólito. Os canais internos das nanoestruturas também não são acessíveis aos íons do eletrólito quando os NTC são empregados como eletrodos. As espécies iônicas nos eletrólitos são comumente mais volumosas em relação ao  $\text{N}_2$  e estão solvatadas.

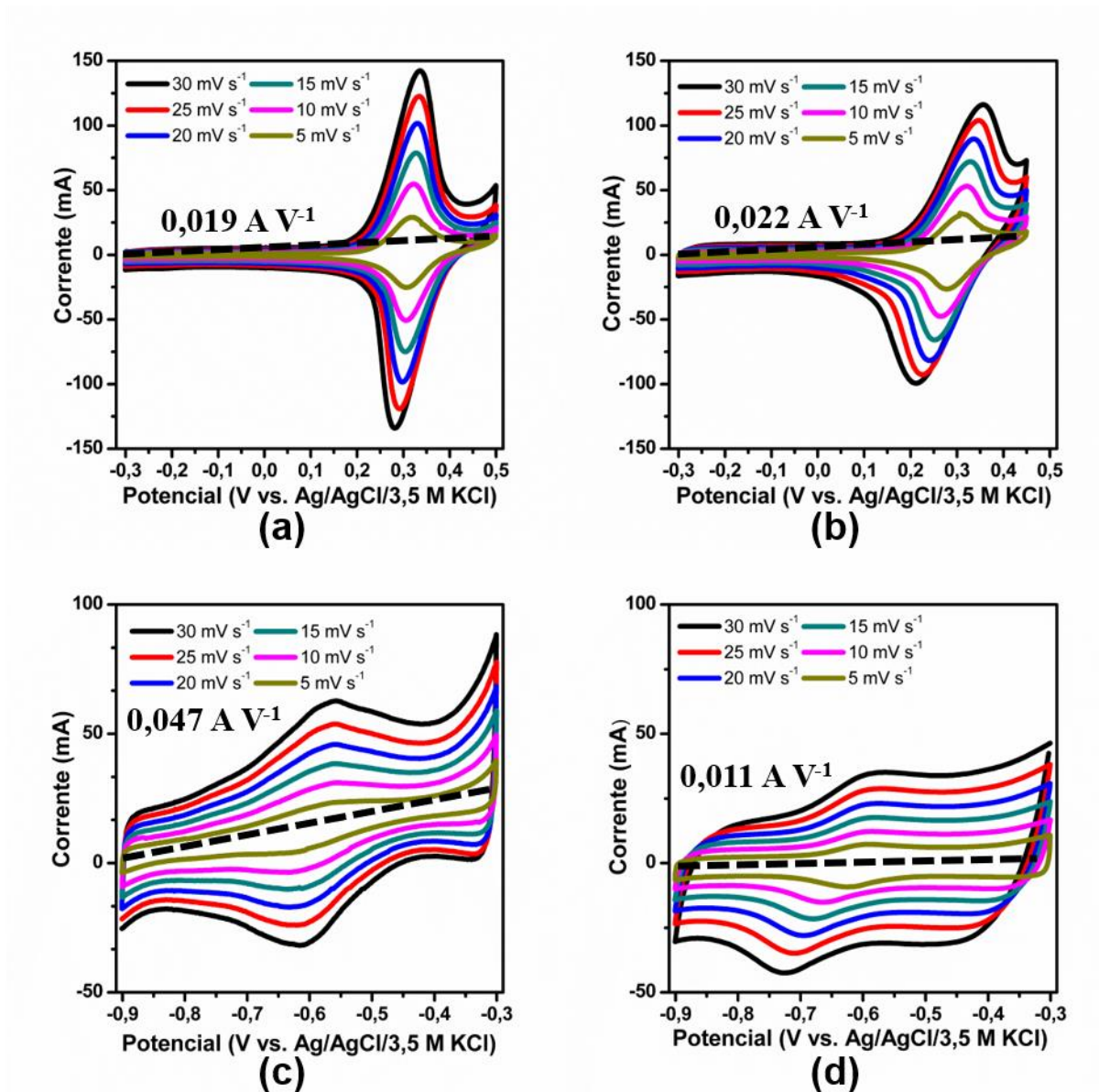
Figura 21 - Sítios de adsorção em NTC



## 4.2 Estudo das interfaces eletrodo/eletrólito redox

Nessa seção serão discutidos os estudos realizados por voltametria cíclica, em configuração de 3 eletrodos, dos n-NTC e oxi-NTC imersos em eletrólitos redox. A Figura 22 apresenta os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura.

Figura 22 - Voltamogramas na configuração 3 eletrodos para as combinações eletrodo/eletrólito



À esquerda estão as curvas de n-NTC e à direita do oxi-NTC. Curvas obtidas para HCF em (a) e (b) e curvas de HQ em (c) e (d).

Fonte: Próprio autor.

Em todas as combinações NTCMP/eletrólito redox, o armazenamento de energia ocorre através de dois mecanismos: capacitivo (perfil retangular das curvas) e faradaico

(presença de picos redox) (CHEN, 2016; ORTEGA *et al.*, 2018). Este último processo ocorre centrado em potencial positivo nas células com HCF e em potencial negativo nas células contendo HQ.

A partir da Equação 9, foram calculadas as quantidades das espécies redox adsorvidas ou eletrosorvidas nos eletrodos. Os valores de quantidade adsorvida/eletrosorvida ( $\Gamma$ ) para cada sistema investigado são resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Quantidade de moléculas adsorvidas/eletrosorvidas nos eletrodos

<b>Eletrodos</b>	<b>Eletrólito</b>	<b><math>\Gamma</math> (<math>10^{-6}</math> mol <math>\text{cm}^{-2}</math>)</b>
<b>n-NTC</b>	HCF	5,65
	HQ	0,647
<b>oxi-NTC</b>	HCF	5,31
	HQ	0,311

Fonte: Próprio autor.

Nas células contendo HCF são encontradas as maiores quantidades adsorvidas de  $5,65 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  e  $5,31 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  para n-NTC e oxi-NTC, respectivamente. Como a transferência de elétrons oriunda do HCF ocorre quando o eletrodo está polarizado positivamente, a difusão deste aditivo aniônico para a interface dos eletrodos é favorecida pelo campo elétrico. Portanto, é a eletrosorção que justifica as maiores quantidades adsorvidas e, conseqüentemente, as maiores correntes obtidas com HCF em relação à HQ. No caso da HQ, essa espécie transfere elétrons em potenciais negativos e está carregada negativamente ( $\text{pK}_a = 8,20$ ) no meio alcalino de pH 14,5. Logo, a difusão dessas espécies ocorre em sentido contrário ao do campo elétrico.

Ao compararmos os valores de  $\Gamma$  de cada aditivo redox entre os eletrodos, nota-se os maiores valores obtidos com n-NTC. Isso pode ser justificado pela presença dos grupos funcionais oxigenados no oxi-NTC estarem carregados negativamente em meio alcalino. Como neste meio ambos os compostos redox estão carregados negativamente, existe uma contribuição de natureza eletrostática repulsiva que reduz a capacidade da interface do oxi-NTC em acumular esses compostos.

A próxima etapa consistiu na análise da reversibilidade das reações redox através da razão entre as correntes faradáicas anódicas e catódicas ( $I_{\text{ano}}/I_{\text{cat}}$ ), conforme apresentado na Tabela 2 para a velocidade de varredura de  $15 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tabela 2 – Valores das correntes anódicas ( $I_{ano}$ ) e catódicas ( $I_{cat}$ ) e das razões  $I_{ano}/I_{cat}$  na velocidade de varredura de  $15 \text{ mV s}^{-1}$

Eletrodos	Eletrólito	$I_{ano}$ (mA)	$I_{cat}$ (mA)	$ I_{ano}/I_{cat} $
n-NTC	HCF	80,0	-71,3	1,12
	HQ	19,1	-23,0	0,830
oxi-NTC	HCF	74,0	-63,2	1,17
	HQ	17,5	-20,6	0,850

Fonte: Próprio autor.

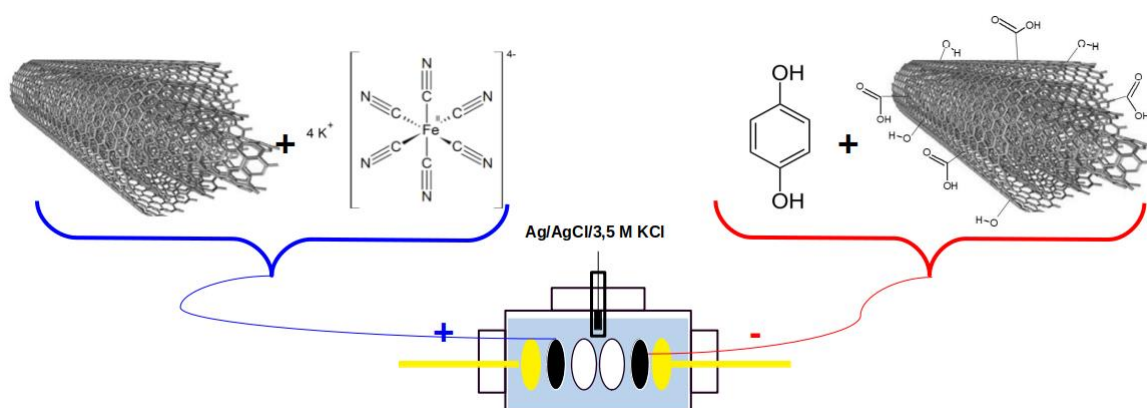
O grau de reversibilidade na transferência de elétrons é característico de cada interface eletrodo/eletrólito e está associado às energias de ativação das reações de oxirredução. Grandes desvios de reversibilidade na transferência de elétrons reduzem a eficiência energética dos SCs redox. Para os sistemas deste estudo, o que contém HCF apresenta a maior reversibilidade em n-NTC com a razão  $I_{ano}/I_{cat}$  de 1,12. Por outro lado, as menores reversibilidades são encontradas para as interfaces contendo oxi-NTC/HCF ( $I_{ano}/I_{cat} = 1,17$ ) e n-NTC/HQ ( $I_{ano}/I_{cat} = 0,830$ ).

Mesmo conhecendo as capacidades de adsorção das espécies redox e a reversibilidade das reações, ainda é importante avaliar a resistência dos procesos eletródicos. Esse parâmetro está diretamente relacionado com a inclinação das curvas nos experimentos de VC, que correspondem a variação de corrente sobre a variação de potencial ( $di/dV$ ). Nos voltamogramas obtidos para os sistemas contendo HCF, as inclinações correspondem a  $0,019 \text{ A V}^{-1}$  e  $0,022 \text{ A V}^{-1}$ , para n-NTC e oxi-NTC, respectivamente. O aumento observado da resistência é justificado pela oxidação dos nanotubos romperem ligações  $sp^2$  entre carbonos e estalelecerem novas ligações com grupos oxigenados. Isso resulta no aumento da resistividade do material (de  $1,59 \text{ } \Omega \text{ cm}$  para  $3,88 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ). Por outro lado, as diferenças nas inclinações observadas nos sistemas contendo HQ são maiores entre n-NTC ( $0,047 \text{ A V}^{-1}$ ) e oxi-NTC ( $0,011 \text{ A V}^{-1}$ ). É provável que o aumento da hidrofiliçidade em oxi-NTC favoreça uma menor resistência de contato com o eletrólito redox contendo HQ, compensando a maior resistividade do eletrodo.

Após o estudo das interfaces eletrodo/eletrólito redox por VC em configuração de 3 eletrodos, é possível eleger os melhores pares nanotubo/composto redox para a construção do SC. Por trocar elétrons em potenciais negativos, HQ será utilizada como aditivo redox no

eletrodo negativo composto por oxi-NTC – devido à menor resistência e maior reversibilidade. Já o n-NTC será empregado como eletrodo positivo operando com HCF como aditivo. Nesse último caso temos a interface com a maior capacidade de adsorver o aditivo redox, operando em potencial positivo, com a maior reversibilidade e menor resistência (Figura 23).

Figura 23 - Configuração do supercapacitor redox

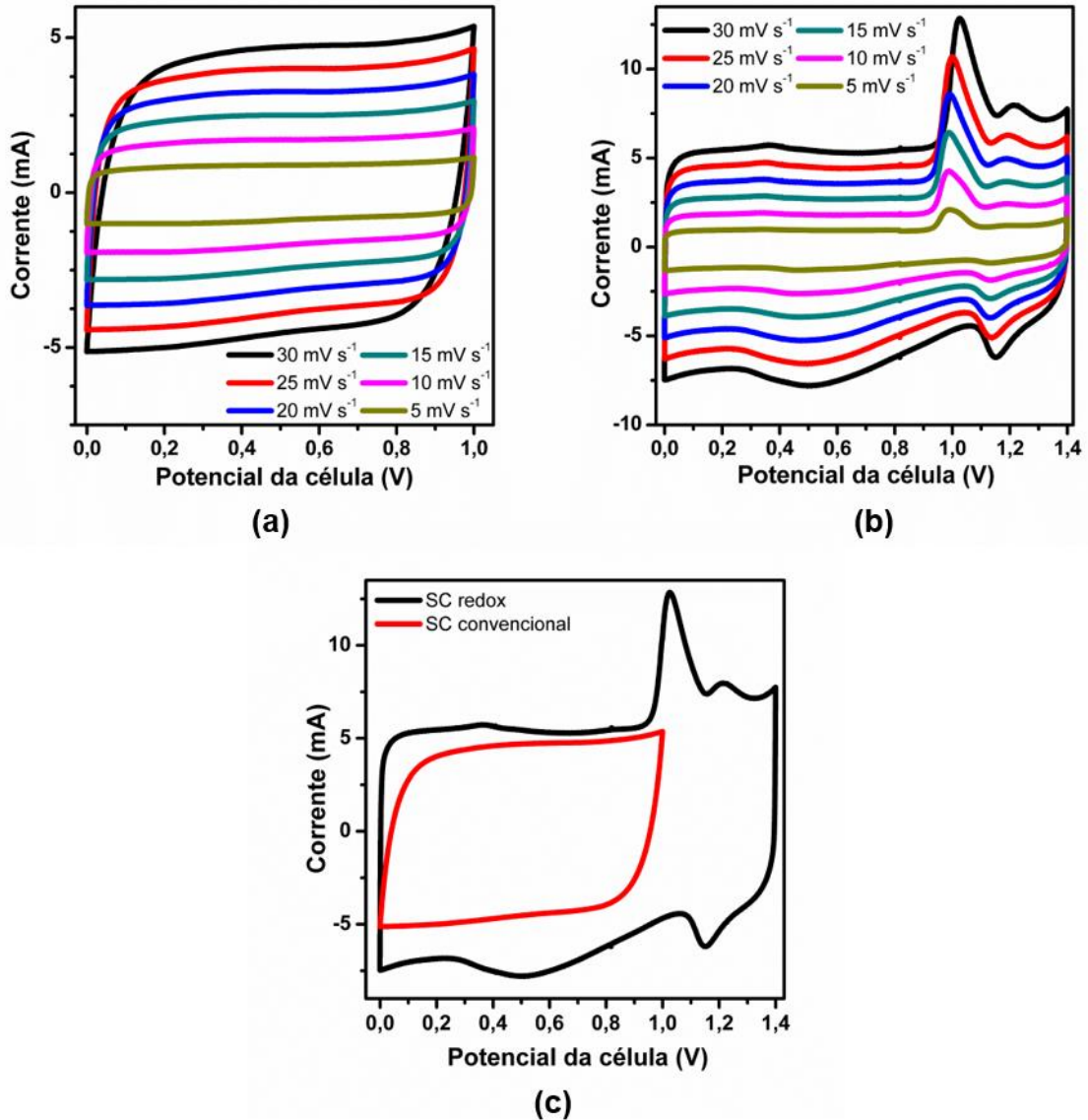


Fonte: Próprio autor.

### 4.3 Desempenho do Supercapacitor redox

Nesse tópico será estudado o desempenho do SC por diferentes técnicas eletroquímicas. O SC redox foi construído com as melhores combinações eletrodo/eletrólito determinadas na seção anterior. Um SC convencional, com ausência de compostos redox adsorvidos nos eletrodos, foi utilizado como referência neste estudo. Entretanto, para permitir comparações adequadas com o SC redox, na célula convencional mantiveram-se o n-NTC e oxi-NTC como eletrodos positivo e negativo, respectivamente. A Figura 24 apresenta os voltamogramas cíclicos para ambas as células obtidos em configuração de 2 eletrodos (avaliação em nível de célula) e em diferentes velocidades de varredura. Medidas nessa configuração permitem a avaliação do dispositivo completo e não apenas de um eletrodo específico.

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura e em configuração de 2 eletrodos



Para (a) um SC convencional e (b) para o SC redox. Em (c) as VC em  $30 \text{ mV s}^{-1}$ .  
Fonte: Próprio autor.

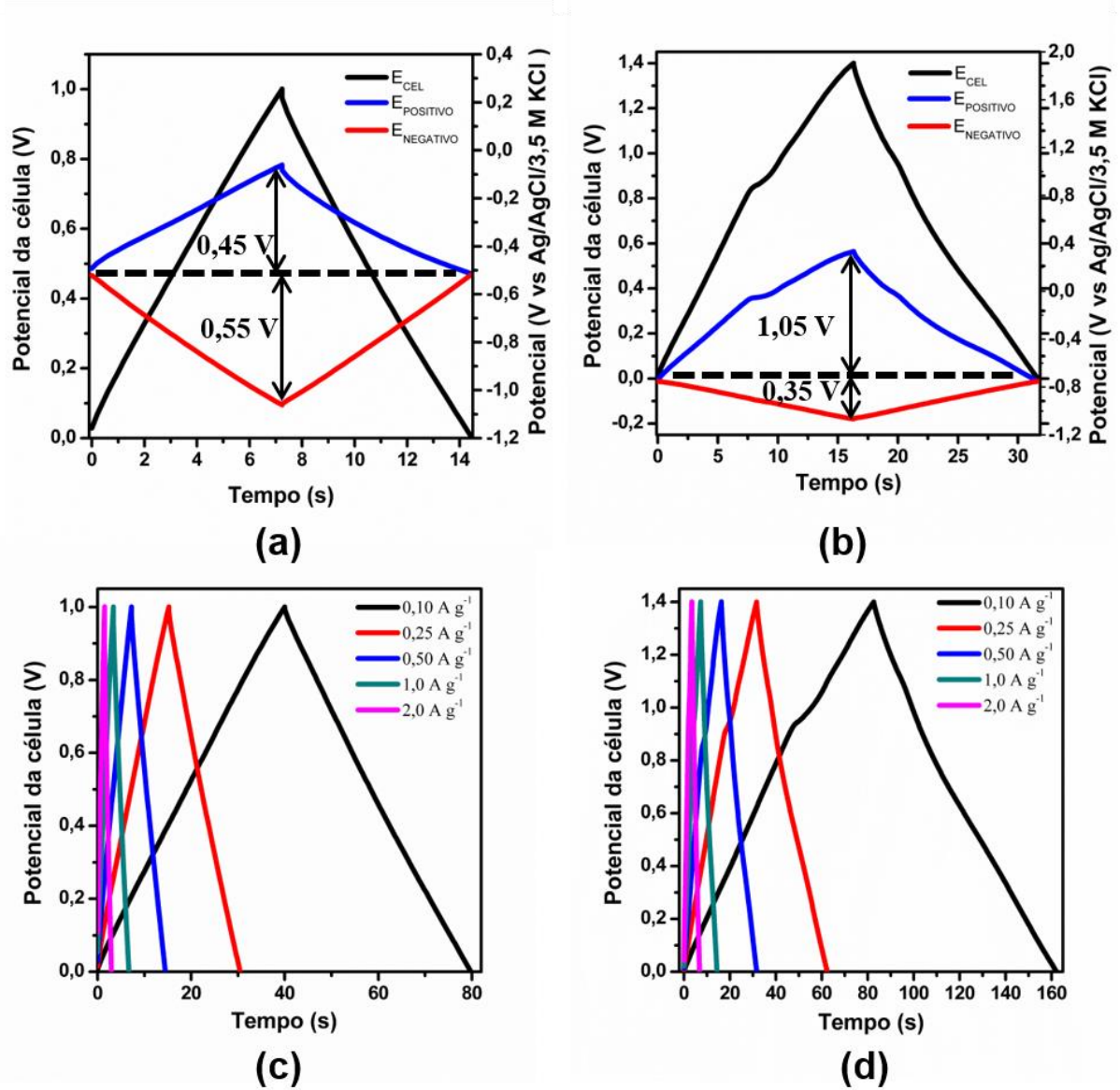
A tensão máxima alcançada pelo SC convencional não ultrapassa 1,0 V pois está limitada à janela de estabilidade eletroquímica da água. Com a adição dos compostos redox, essa tensão pode ser expandida até 1,4 V sem o aparecimento de correntes associadas à decomposição do eletrólito. Esse ganho de 0,4 V em sobrepotencial é devido aos processos redox oriundos dos aditivos que possuem maior cinética em relação às reações de decomposição da água.

Os voltamogramas do SC convencional (Figura 24a) apresentam comportamento típico de armazenamento puramente capacitivo (perfil retangular), enquanto no SC redox (Figura 24b) tem-se um perfil híbrido, com mecanismos capacitivo e faradaico (presença de picos de oxirredução) (CHEN, 2016; ORTEGA *et al.*, 2018). Na Figura 24c os voltamogramas obtidos a  $30 \text{ mV s}^{-1}$  de ambas as células estão sobrepostos, permitindo a observação direta dos aumentos das correntes geradas na célula híbrida em relação à convencional. Sendo as áreas destes voltamogramas diretamente proporcionais às capacitâncias das células, essas medidas também revelam a maior capacidade de acúmulo de carga do SC redox. É importante ressaltar que os sinais faradaicos presentes nesses voltamogramas de célula, obtidos em configuração de 2 eletrodos, são complexos em relação aos voltamogramas estudados em nível de eletrodo na sessão anterior (configuração de 3 eletrodos). Nos voltamogramas de célula, os sinais faradaicos são resultado da sobreposição das reações redox que ocorrem em ambos os eletrodos simultaneamente e em diferentes potenciais.

Os SCs, convencional e redox, também foram avaliados em medidas galvanostáticas. Na Figura 25 são apresentadas as curvas galvanostáticas para as células e eletrodos na densidade de corrente de  $0,50 \text{ A g}^{-1}$  (a, b) e para as células em diferentes densidades de correntes (c, d).



Figura 25 - Curvas galvanostáticas de 2-3 eletrodos para as células



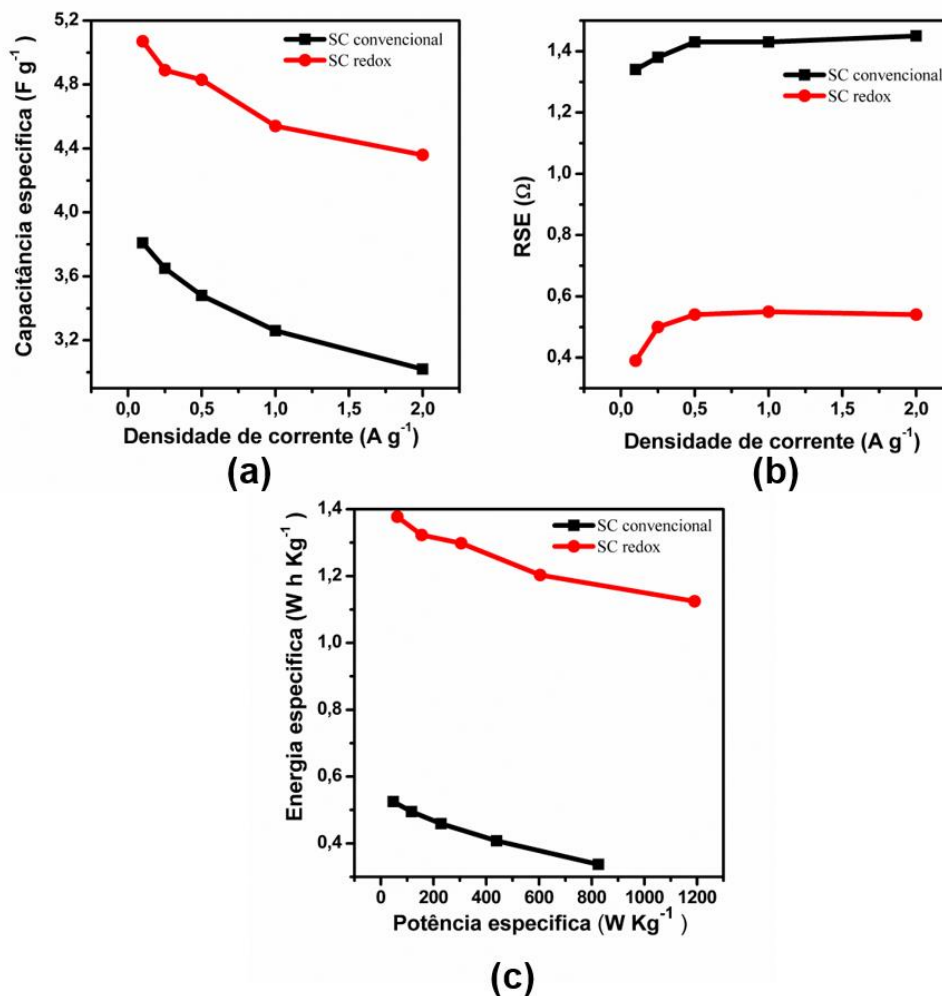
Em (a) e (c) os galvanostatos da célula convencional e em (b) e (d) da célula redox.

Fonte: Próprio autor.

A célula convencional (Figura 25a) apresenta um perfil triangular típico dos capacitores eletroquímicos em ambos os eletrodos e, conseqüentemente, em nível de célula (BUJEWSKA; GORSKA; FIC, 2019). Já no SC redox é possível notar as distorções de linearidade nas curvas devido às reações pseudocapacitivas. Como essas reações ocorrem em diferentes extensões nos eletrodos (que possuem diferentes aditivos redox adsorvidos), nota-se também maior assimetria nas faixas de potencial em que os eletrodos positivo e negativo operam.

É importante ressaltar que no SC redox o tempo gasto no ciclo galvanostático é aproximadamente o dobro em relação ao SC convencional. Novamente, isso é consequência do acúmulo de carga híbrido que aumenta a capacidade de armazenamento de energia da célula. Além disso, esses maiores tempos de ciclo galvanostático da célula redox se mantêm em todas as densidades de corrente avaliadas (Figura 25c e d). A partir dessas curvas galvanostáticas, as capacitâncias específicas, resistências em série equivalente (RSE), energia e potência específicas foram calculadas para as diferentes velocidades de varredura e apresentadas na Figura 26.

Figura 26 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas galvanostáticas em diferentes densidades de corrente



Em (a) a capacitância em diferentes densidades de correntes, em (b) a RSE nas diferentes densidades de corrente e em (c) Diagrama de Ragone para os SCs avaliados.

Fonte: Próprio autor.

Em todas as densidades de corrente avaliadas o SC redox é superior em capacitância específica. Na menor densidade de corrente ( $0,10 \text{ A g}^{-1}$ ), as células redox e convencional alcançam  $5,07 \text{ F g}^{-1}$  e  $3,81 \text{ F g}^{-1}$ , respectivamente. Com o aumento da densidade de corrente para  $2,0 \text{ A g}^{-1}$ , a célula redox ainda retém 86% de sua capacitância enquanto no SC convencional a retenção é de 79%. Além disso, o SC redox apresenta RSE (máximo de  $0,54 \Omega$ ) inferior à célula convencional (máximo de  $1,45 \Omega$ ). Isso pode ser justificado pela presença dos compostos redox adsorvidos nos nanotubos que aumentam a molhabilidade do eletrólito aquoso, diminuindo a resistência na interface.

Como resultado das maiores capacitâncias e menores resistências de célula, o SC redox é muito superior ao convencional em termos de energia e potência específicas. O Diagrama de Ragone que resume esses parâmetros em diferentes densidades de corrente é apresentado na Figura 26c. Com o SC redox, as energia e potência específicas alcançam  $1,38 \text{ W h kg}^{-1}$  e  $1190 \text{ W kg}^{-1}$ , respectivamente. Para o SC convencional, os valores máximos para esses parâmetros correspondem a  $0,53 \text{ W h kg}^{-1}$  e  $825 \text{ W kg}^{-1}$ .

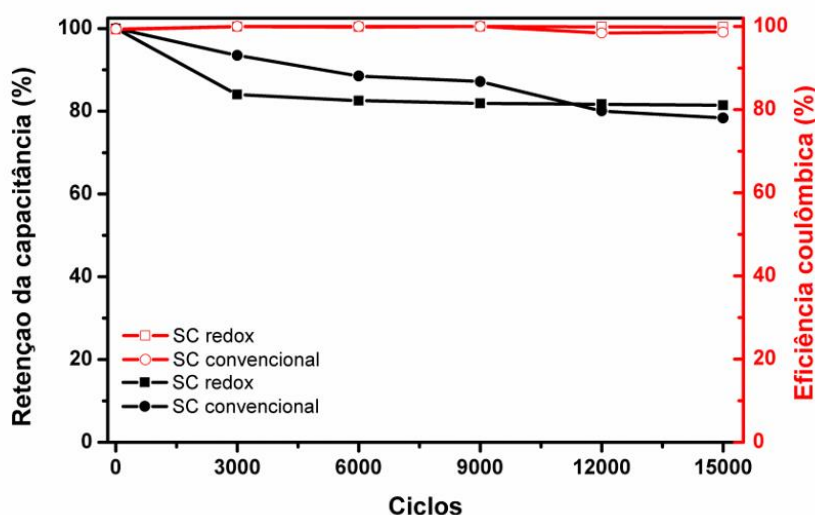
É importante destacar que os valores de energia e potência específicos alcançados pelo SC redox deste trabalho são comparáveis ou até superiores à outros SC redox relatados na literatura (CHEN; LIN, 2019; ORTEGA *et al.*, 2018; ROLDÁN *et al.*, 2011; SENTHILKUMAR *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2018). Como exemplo, em 2015, Xu *et al.* construíram um SC redox com eletrodos compósitos baseados em NTC-pirrol e empregando eletrólito em gel composto por álcool polivinílico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e HQ. A célula apresentou energia e potência específicas iguais a  $4,7 \text{ Wh kg}^{-1}$  e  $368 \text{ W kg}^{-1}$ , respectivamente. Em outro trabalho recente, Chen e Lin (2019) avaliaram a adição simultânea de dois eletrólitos redox a um SC. O aumento da capacitância da célula com a adição dos aditivos foi de quase quatro vezes em relação a capacitância da célula com apenas carvão ativado e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os melhores valores de energia e potência específicos relatados neste trabalho, após adição de p-fenilenodiamina e HQ, correspondem a  $0,23 \text{ W h kg}^{-1}$  e  $920 \text{ W kg}^{-1}$ , respectivamente.

O desempenho quanto a ciclagem é muito importante para as células práticas e um desafio a ser superado na tecnologia de SCs redox (CHEN; LIN, 2019; ORTEGA *et al.*, 2018; WHANG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2018). Muitos compostos redox não são estáveis e se decompõem com as sucessivas cargas/descargas em que as células são submetidas.

Recentemente, Ortega *et al.* (2018) mostraram que o azul de metileno, utilizado como aditivo em um SC redox, sofre desmetilação durante a ciclagem e limita a aplicação da célula a menos de 2000 ciclos. Por outro lado, existem estudos que relatam uma elevada retenção de capacitância e estabilidade de alguns aditivos em SC redox após 10.000 ciclos (LEE *et al.*, 2016; ROLDÁN *et al.*, 2011). Um desses estudos é o de Roldán *et al.* (2011) que elaboraram uma célula com eletrodos de NTC e eletrólito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contendo índigo de carmim. Somente após 10.000 ciclos que este SC obteve uma redução de 30% no valor de sua capacitância original, mantendo uma eficiência coulômbica próxima de 100% durante toda a ciclagem. Já Lee *et al.* (2016) ciclaram um SC redox por 15.000 ciclos empregando carvão ativado como eletrodo e hexacianoferrato (III) de potássio como aditivo em eletrólito baseado em sulfato de sódio. Ao fim da ciclagem, a célula apresentou uma retenção de 75% de sua capacitância inicial, com uma eficiência coulômbica de aproximadamente 95% durante todo o processo.

Neste trabalho, os SCs foram submetidas a ciclagem galvanostática por 15.000 ciclos na densidade de corrente 0,5 A g<sup>-1</sup>. A evolução da capacitância e da eficiência coulômbica da célula ao longo dos ciclos é apresentada na Figura 27.

Figura 27 - Capacitância e eficiência coulômbica para as células ao longo da ciclagem galvanostática



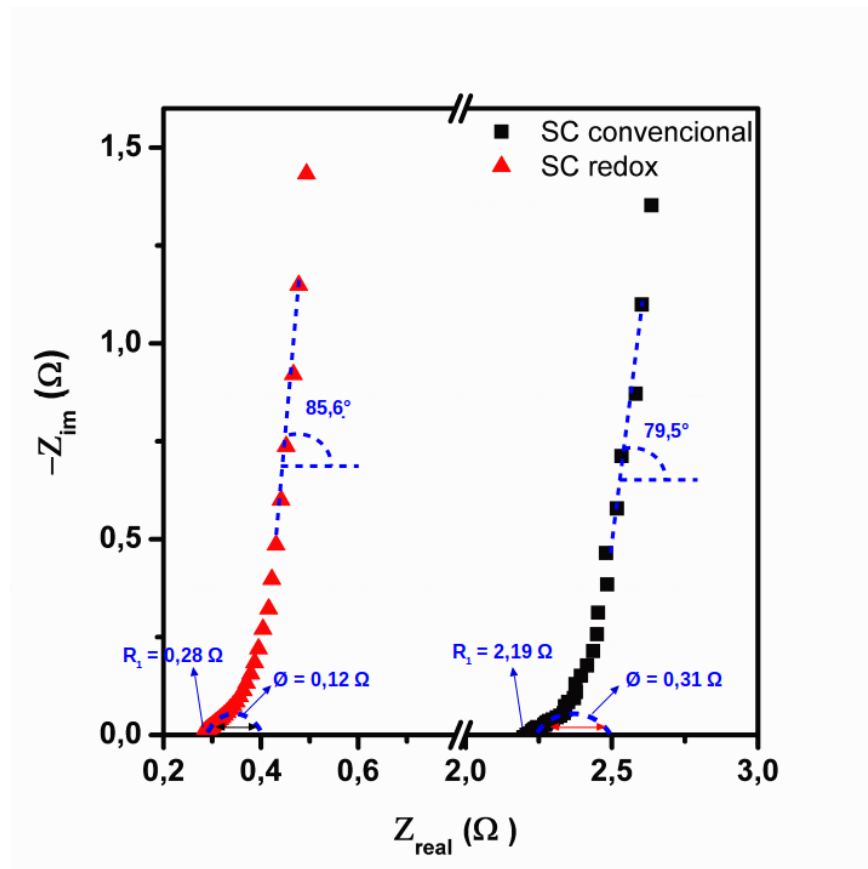
Fonte: próprio autor.

Durante toda a ciclagem a retenção da capacitância foi superior para o SC redox. Ao fim dos 15.000 ciclos, as células redox e convencional apresentaram diminuição da

capacitância em 18,6% e 21,7%, respectivamente. Já a eficiência coulômbica, manteve-se durante toda a ciclagem, em aproximadamente 100%, para ambas as células. Essa alta retenção de capacitância figura entre os melhores resultados relatados na literatura científica e atesta a estabilidade dos aditivos redox na interface dos NTCMP estudados. Isso corrobora com a alta eficiência coulômbica, parâmetro relacionado com a reversibilidade dos processos eletrodícos. Uma baixa eficiência coulômbica indica evolução de processos irreversíveis e presença de curtos circuitos nas células.

A EIE é outra técnica utilizada para avaliação das resistências associadas aos componentes, aos contatos, processos difusionais e a transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito. No diagrama de Nyquist (Figura 28) encontram-se as impedâncias, obtidas a diferentes frequências, para os SCs convencional e redox obtidos antes da ciclagem galvanostática.

Figura 28 - Plot de Nyquist para as células



Fonte: Próprio autor.

O somatório das resistências intrínsecas dos materiais de carbono, do eletrólito e da resistência de contato eletrodo/eletrólito são extraídas do primeiro ponto na região de alta frequência. Nota-se que esse valor é mais baixo em uma ordem de grandeza no SC redox ( $0,28 \Omega$ ), em relação ao convencional ( $2,19 \Omega$ ). Isso pode ser justificado pela presença dos compostos redox adsorvidos na interface dos eletrodos que melhoram o contato e a molhabilidade com o eletrólito. Essa melhoria também tem impacto na resistência de transferência de cargas cujo valor corresponde ao diâmetro do semi-círculo. Novamente, esse valor foi menor para o SC redox ( $0,12 \Omega$ ) em relação ao SC convencional ( $0,31 \Omega$ ).

Na região de baixa frequência, as linhas verticais próximas de  $90^\circ$  indicam um comportamento capacitivo próximo do ideal, com baixa resistência nos processos difusionais de formação da dupla camada elétrica e maior homogeneidade na estrutura porosa dos eletrodos. Nessa região, o SC redox apresentou ângulo de  $85,6^\circ$  enquanto o SC convencional apresentou um ângulo de  $79,5^\circ$ . Esse resultado, mostra novamente o efeito positivo da presença dos compostos redox na célula. É provável que a modificação da molhabilidade na interface com a adição dos aditivos redox facilite a difusão dos íons que irão compor a dupla camada elétrica.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, um SC redox baseado em NTCMP (n-NTC e oxi-NTC) empregando aditivos redox foi construído. O oxi-NTC foi funcionalizado, a partir do n-NTC, via oxidação em meio ácido. Medidas de espectroscopia Raman e micrografias eletrônicas de transmissão evidenciaram que a funcionalização não descaracterizou as estruturas dos NTCMP, inserindo uma fração mássica de grupos funcionais oxigenados igual a  $8,8\% \text{ m m}^{-1}$ . Comparando as capacidades de eletrosorção, as reversibilidades eletroquímicas e as resistências dos processos faradaicos dos aditivos redox nas interfaces dos NTCMPs, tem-se que HCF e HQ apresentam os melhores desempenhos em n-NTC e em oxi-NTC, respectivamente.

O SC redox foi construído pré-adsorvendo os aditivos redox nos eletrodos e com as seguintes combinações: n-NTC/HCF no eletrodo positivo e oxi-NTC/HQ no eletrodo negativo. Os aditivos redox permitiram expandir a tensão operacional da célula em  $0,4 \text{ V}$ , em relação à um SC convencional. Capacitância específica igual a  $5,07 \text{ F g}^{-1}$  (medida a  $0,10 \text{ A g}^{-1}$ ), energia e potência específicas iguais a  $1,38 \text{ Wh kg}^{-1}$  ( $0,10 \text{ A g}^{-1}$ ) e  $1190 \text{ W kg}^{-1}$  ( $2,0 \text{ A g}^{-1}$ ) e valores de RSE inferiores a  $0,54 \Omega$  foram obtidos para o SC redox. Em contrapartida, a célula

convencional apresentou resultados inferiores, com uma capacitância específica de  $3,81 \text{ F g}^{-1}$  ( $0,10 \text{ A g}^{-1}$ ), energia e potência específicas de  $0,525 \text{ Wh kg}^{-1}$  ( $0,10 \text{ A g}^{-1}$ ) e  $825,6 \text{ W kg}^{-1}$  ( $2,0 \text{ A g}^{-1}$ ) e RSE mínima de  $1,34 \Omega$ .

Finalmente, o SC redox foi capaz de reter mais de 80% de sua capacitância inicial após 15.000 ciclos, mantendo a eficiência coulômbica próxima de 100%. Esse valor de retenção foi superior em relação ao dispositivo convencional (retenção de 78,3%), sendo também da ordem ou superior ao desempenho de outros SCs redox relatados na literatura.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKINWOLEMIWA, B.; PENG, C.; CHEN, G. Z. Redox Electrolytes in Supercapacitors. **Journal Of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 162, n. 5, p.5054-5059, 24 jan. 2015. The Electrochemical Society.

ALMEIDA, D. A. L. **Estudo de compósitos de nanotubos de carbono, fibras de carbono e polianilina como eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia**. 2013. 215 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013. Cap. 9.

BALDUCCI, A. *et al.* High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. **Journal Of Power Sources**, [S. l.], v. 165, n. 2, p.922-927, mar. 2007. Elsevier BV.

BARBIR, F.; MOLTER, T.; DALTON, L. Efficiency and weight trade-off analysis of regenerative fuel cells as energy storage for aerospace applications. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 30, n. 4, p.351-357, mar. 2005.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 850 p.

BÉGUIN, F.; FRÁCKOWIAK, E. **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. Singapore: Wiley, 2013. (il. p. 122).

BERECIBAR, M. *et al.* Critical review of state of health estimation methods of Li-ion batteries for real applications. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 56, p.572-587, abr. 2016. Elsevier BV.

BERNER, R. A. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. **Nature**, New Haven, v. 426, n. 1, p.323-326, 20 nov. 2003.

BP. **Statistical Review of World Energy**. London, 2020. 69 ed.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1994. 442 p.

BROUSSE, T.; TOUPIN, M.; BÉLANGER, D. A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte. **Journal Of The Electrochemical Society**, [S.L.], v. 151, n. 4, p. 614-622, 2004. The Electrochemical Society.

BUJEWSKA, P.; GORSKA, B.; FIC, K. Redox activity of selenocyanate anion in electrochemical capacitor application. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 253, p.62-72, jul. 2019. Elsevier BV.



BURKE, A.; MILLER, M. Testing of electrochemical capacitors: capacitance, resistance, energy density, and power capability. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 55, n. 25, p. 7538-7548, out. 2010. Elsevier BV.

BURT, R.; BIRKETT, G.; ZHAO, X. S. A review of molecular modelling of electric double layer capacitors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. I.], v. 16, n. 14, p. 6519-6538, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC).

CHALK, S. G.; MILLER, J.F. Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems. **Journal Of Power Sources**, [S. I.], v. 159, n. 1, p.73-80, set. 2006. Elsevier BV.

CHAN, D. Y. C. *et al.* Electrical double layer interactions between dissimilar oxide surfaces with charge regulation and Stern–Grahame layers. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S. I.], v. 296, n. 1, p. 150-158, abr. 2006. Elsevier BV.

CHEN, G. Z. Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores. **International Materials Reviews**, [S. I.], v. 62, n. 4, p.173-202, 17 out. 2016. Informa UK Limited.

CHEN, Y.; LIN, L. Investigating the redox behavior of activated carbon supercapacitors with hydroquinone and p-phenylenediamine dual redox additives in the electrolyte. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S. I.], v. 537, p. 295-305, mar. 2019. Elsevier BV.

CHUN, S. *et al.* Design of aqueous redox-enhanced electrochemical capacitors with high specific energies and slow self-discharge. **Nature Communications**, [S. I.], v. 6, n. 1, p.1-10, 4 ago. 2015. Springer Science and Business Media LLC.

EDWARDS, P. P. *et al.* Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. **Energy Policy**, [S. I.], v. 36, n. 12, p.4356-4362, dez. 2008. Elsevier BV.

FENG, K. *et al.* Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications. **Small**, [S. I.], v. 14, n. 8, p.1702737-170270, 22 jan. 2018. Wiley.

FERNANDES, F. M. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Cap. 4.

FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, [S. I.], v. 39, n. 6, p.937-950, maio 2001. Elsevier BV.

FRANK, O. *et al.* Compression Behavior of Single-Layer Graphenes. **ACS Nano**, [S. I.], v. 4, n. 6, p.3131-3138, 24 maio 2010. American Chemical Society (ACS).

GAO, Y.; SHI, Z.; LI, L. Carbon Materials for Supercapacitors. In: JIANG, X. *et al.* (Ed.). **Novel Carbon Materials and Composites: Synthesis, Properties and Applications**. Hohhot: John Wiley & Sons Ltd, 2019. Cap. 5. p. 137-167.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, [S. I.], v. 25, n. 4, p.639-647, 2002.

GOODENOUGH, J. B.; PARK, K. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. **Journal Of The American Chemical Society**, [S. I.], v. 135, n. 4, p.1167-1176, 18 jan. 2013. American Chemical Society (ACS).

GRBOVIĆ, P. J. **Ultra-capacitors in power conversion systems: applications, analysis and design from theory to practice**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2014. 333 p.

GUPTA, V. K. *et al.* Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. **Advances In Colloid And Interface Science**, [S. I.], v. 193-194, p. 24-34, jun. 2013. Elsevier BV.

HÖÖK, M.; TANG, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. **Energy Policy**, [S. I.], v. 52, p.797-809, jan. 2013. Elsevier BV.

HUGGINS, R. A. **Energy Storage: fundamentals, materials and applications**. 2. ed. Stanford: Springer, 2016. 540 p.

IRENA - INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Global energy transformation: A roadmap to 2050**. Abu Dhabi, 2019 ed.

KAHDEMI, M.; BARZ, D. P. J. Structure of the Electrical Double Layer Revisited: Electrode Capacitance in Aqueous Solutions. **Langmuir**, [S. I.], v. 36, n. 16, p.4250-4260, mar. 2020. American Chemical Society (ACS).

KANG, Y. J. *et al.* All-solid-state flexible supercapacitors based on papers coated with carbon nanotubes and ionic-liquid-based gel electrolytes. **Nanotechnology**, [S. I.], v. 23, n. 6, p.065401-065407, 17 jan. 2012. IOP Publishing.

KIM, S. W. *et al.* Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. **Carbon**, [S. I.], v. 50, n. 1, p.3-33, jan. 2014. Elsevier BV.

KIM, T. Y. *et al.* High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes. **ACS Nano**, [S. I.], v. 5, n. 1, p.436-442, 13 dez. 2010. American Chemical Society (ACS).

KOCHMANN, S. *et al.* Graphenes in chemical sensors and biosensors. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [S. I.], v. 39, p. 87-113, out. 2012. Elsevier BV.

LEE, J. *et al.* High Performance Hybrid Energy Storage with Potassium Ferricyanide Redox Electrolyte. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S. I.], v. 8, n. 36, p.23676-23687, 30 ago. 2016. American Chemical Society (ACS).

LEFROU, C.; FABRY, P.; POIGNET, J. **Electrochemistry: the basics, with examples**. [S. I.]: Springer, 2012. 366 p.

LEWANDOWSKI, A. *et al.* Performance of carbon–carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes. **Journal Of Power Sources**, [S. I.], v. 195, n. 17, p. 5814-5819, set. 2010. Elsevier BV.

LI, Y. *et al.* Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications. **Energy Storage Materials**, [S. I.], v. 5, p.191-197, out. 2016. Elsevier BV.

LUNA, S. M. R. **Supercondensadores Basados en Electrolitos Redox Activos**. 2013. 238 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciencia de Los Materiales, Departamento de Ciencia de Los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, Oviedo, 2013. Cap. 5.

MA, G. *et al.* High performance solid-state supercapacitor with PVA–KOH–K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] gel polymer as electrolyte and separator. **Journal Of Power Sources**, [S. I.], v. 256, p.281-287, jun. 2014. Elsevier BV.

MCKINSEY. **Global Energy Perspective 2019: Reference Case**. 2019.

MIAO, M. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. **Carbon**, [S. I.], v. 49, p. 3755-3761, 2011.

OPITZ, A. *et al.* Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications? **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S. I.], v. 68, p.685-692, fev. 2017. Elsevier BV.

ORTEGA, P. F. R. **Desenvolvimento de novos supercapacitores e dispositivos híbridos baseados em líquidos iônicos para armazenamento de energia**. 2017. 169 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. Cap. 10.

ORTEGA, P. F. R. *et al.* Mechanism and Stability of a Redox Supercapacitor Based on Methylene Blue: Effects of Degradation of the Redox Shuttle. **Acs Applied Energy Materials**, [S. I.], v. 1, n. 5, p.2306-2316, 4 maio 2018. American Chemical Society (ACS).

PEREIRA, A. C.; KUBOTA, L. T. Otimização da Preparação de Eletrodo de Pasta de Carbono Contendo Riboflavinaimobilizada em Suporte Inorgânico. **Química Nova**, [S. I.], v. 27, n. 5, p. 725-729, jun. 2004.

PUNCKT, C. *et al.* Electrochemical Performance of Graphene as Effected by Electrode Porosity and Graphene Functionalization. **Electroanalysis**, [S. I.], v. 22, n. 23, p. 2834-2841, 27 out. 2010. Wiley.

RASHID, Md. Harun-Or *et al.* Synthesis, properties, water and solute permeability of MWNT buckypapers. **Journal Of Membrane Science**, [S. I.], v. 456, p. 175-184, abr. 2014. Elsevier BV.

ROGULSKI, Z.; CZERWIŃSKI, A. Cathode modification in the Leclanché cell. **Journal Of Solid State Electrochemistry**, [S. I.], v. 7, n. 2, p.118-121, fev. 2003. Springer Science and Business Media LLC.

ROLDÁN, S. *et al.* An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. I.], v. 17, n. 2, p.1084-1092, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).

ROLDÁN, S. *et al.* Mechanisms of Energy Storage in Carbon-Based Supercapacitors Modified with a Quinoid Redox-Active Electrolyte. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S. I.], v. 115, n. 35, p.17606-17611, 16 ago. 2011. American Chemical Society (ACS).

ROSCA, I. D. *et al.* Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. **Carbon**, [S. I.], v. 43, n. 15, p.3124-3131, dez. 2005. Elsevier BV.

SANTOS JUNIOR, G. A. *et al.* High-performance Li-Ion hybrid supercapacitor based on LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in ionic liquid electrolyte. **Electrochimica Acta**, [S. I.], v. 325, p.134900-13915, dez. 2019. Elsevier BV.

SANTOS, M. C. G. *et al.* Buckypapers of carbon nanotubes and cellulose nanofibrils: foldable and flexible electrodes for redox supercapacitors. **Electrochimica Acta**, [S. I.], v. 349, p. 136241-136250, jul. 2015. Elsevier BV.

SASAKI, T.; UKYO, Y.; NOVÁK, P. Memory effect in a lithium-ion battery. **Nature Materials**, [S. I.], v. 12, n. 6, p.569-575, 14 abr. 2013. Springer Science and Business Media LLC.

SATISHKUMAR, B. C. *et al.* Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, [S. I.], v. 29, 4925–4934, 1996. WORLD SCIENTIFIC.

SHAO, Y. *et al.* Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. **Chemical Reviews**, [S. I.], v. 118, n. 18, p.9233-9280, 11 set. 2018. American Chemical Society (ACS).

SIRISINUDOMKIT, P. *et al.* Hybrid energy storage of battery-type nickel hydroxide and supercapacitor-type graphene: redox additive and charge storage mechanism. **Sustainable Energy & Fuels**, [S. I.], v. 1, n. 2, p.275-279, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC).

SMITH, W. The role of fuel cells in energy storage. **Journal Of Power Sources**, [S. I.], v. 86, n. 1-2, p.74-83, mar. 2000. Elsevier BV.

VAN AKEN, K. L.; BEIDAGHI, M.; GOGOTSI, Y. Formulation of Ionic-Liquid Electrolyte To Expand the Voltage Window of Supercapacitors. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. I.], v. 54, n. 16, p.4806-4809, 18 mar. 2015. Wiley.

WANG, H.; PILON, L. Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 64, p. 130-139, mar. 2012. Elsevier BV.

WANG, X. *et al.* Multi-walled carbon nanotubes encapsulated with polyurethane and its nanocomposites. **Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, [S. I.], v. 46, n. 14, p.4857-4865, 2008. Wiley.

WANG, Y. *et al.* Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review. **Journal Of Power Sources**, [S. I.], v. 286, p.330-345, jul. 2015. Elsevier BV.

WINTER, M.; BRODD, R.j. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chemical Reviews**, [S. I.], v. 104, n. 10, p.4245-4269, jan. 2004.

XU, R. *et al.* High performance carbon nanotube based fiber-shaped supercapacitors using redox additives of polypyrrole and hydroquinone. **Journal Of Materials Chemistry A**, [S. I.], n. 3, p. 22353-22360 , set. 2015. American Chemical Society (ACS).

YU, A.; DAVIES, A.; CHEN, Z. Electrochemical Supercapacitors. In: LIU, Ru-Shi. **Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion**. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. Cap. 8. p. 87-842.

YU, H. *et al.* Kinetically Controlled Side-Wall Functionalization of Carbon Nanotubes by Nitric Acid Oxidation. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S. I.], v. 112, n. 17, p.6758-6763, mai. 2008. American Chemical Society (ACS).

YU, H. *et al.* Redox-active alkaline electrolyte for carbon-based supercapacitor with pseudocapacitive performance and excellent cyclability. **The Royal Society Of Chemistry Advances**, [S. I.], n. 2, p. 6736-6740, jun. 2012.

ZHANG, L. L.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, [S. I.], v. 38, n. 9, p.2520-2531, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC).

ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors Performance Evaluation. **Advanced Energy Materials**, [S. I.], v. 5, n. 6, p. 1401401-1401419, 12 dez. 2014. Wiley.

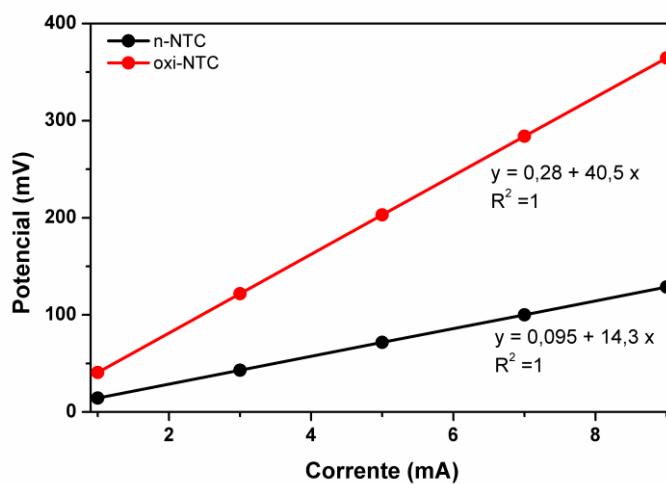
ZHANG, Z. J. *et al.* Large performance improvement of carbon-based supercapacitors using dual-redox additives phosphotungstic acid and potassium ferricyanide. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S. I.], v. 768, p.756-765, nov. 2018. Elsevier BV.

ZHONG, Cheng *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, [S. I.], v. 44, n. 21, p. 7484-7539, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).

ZHU, Q. *et al.* A New View of Supercapacitors: Integrated Supercapacitors. **Advanced Energy Materials**, [S. I.], v. 9, n. 36, p.1901081-1901092, 13 ago. 2019. Wiley.

## ANEXO A – CÁLCULO DA RESISTIVIDADE DOS NANOTUBOS DE CARBONO

### Medidas de resistividade por método de 4 pontas para n-NTC e oxi-NTC



Fonte: Próprio autor.

### Valores de resistência média e resistividade elétrica

	n-NTC	oxi-NTC
Resistência média ( $\Omega$ )	14,3	40,5
Resistividade elétrica ( $\Omega$ cm)	1,59	3,88

Fonte: Próprio autor.