

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Fábio Silmarovi Lopes Ferreira

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS GÉIS REDOX-ATIVOS
PARA A APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

BELO HORIZONTE

2025

FÁBIO SILMAROVI LOPES FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS GÉIS REDOX-ATIVOS
PARA A APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Curso de Graduação em Química Tecnológica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Dr. João Paulo Campos Trigueiro

BELO HORIZONTE

2025

FÁBIO SILMAROVI LOPES FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS GÉIS REDOX-ATIVOS
PARA A APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado ao Curso de Graduação em
Química Tecnológica do Centro Federal de
Educação Tecnológica de Minas Gerais -
CEFET-MG, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em Química
Tecnológica.

Trabalho aprovado. Belo Horizonte, 07 de julho de 2025

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. João Paulo Campos Trigueiro
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Flávio Santos Freitas
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Profa. Dra. Raquel Vieira Mambrini
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

BELO HORIZONTE

2025

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Paulo Campos Trigueiro, por ter aberto as portas do laboratório GEMaTE (Grupo de Estudo de Materiais e Armazenamento de Energia), na época denominado LEFA, e por todo apoio oferecido ao longo deste trabalho. Agradeço profundamente por toda a paciência, competência e sempre aberto para esclarecer as dúvidas que tive ao decorrer do trabalho, orientar os melhores caminhos e oferecer as melhores soluções sempre quando surgiam desafios ou mais dúvidas. Obrigado também por toda sua postura otimista diante dos resultados, sempre que algo parecia errado, você sempre arranjava uma saída para os problemas. Esse seu otimismo foi essencial para eu dar continuidade e atingir em grande parte dos objetivos iniciais desta pesquisa. Obrigado por toda generosidade, sempre querer passar seu conhecimento pra frente — mesmo com sua agenda apertada —, e me ajudar a entender grande parte das coisas que sei sobre eletroquímica hoje. Mais do que sua orientação, gostaria de dizer o mais profundo obrigado por ter me oferecido mais do que a orientação técnica, mas por todas as oportunidades que me ofereceu e que continua me oferecendo, me fazendo crescer e amadurecer academicamente, profissionalmente e pessoalmente.

Ao Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghere Galvão, juntamente ao grupo QuiTREM (Química Teórica: Reatividade e Estrutura Molecular), por ter me dado a oportunidade de conhecer e me apaixonar pela área de pesquisa.

A Prof^a. Dra. Raquel Vieira Mambrini, que apoiou minha decisão em realizar o Curso Técnico em Química juntamente com a graduação, o que me fez não apenas querer continuar seguindo em frente, como querer me dedicar e aprofundar mais nessa área de Química. E também por fazer parte da banca examinadora deste trabalho, fornecendo as correções e sugestões de mudança.

Ao Prof. Flavio Santos Freitas por ter participado da banca examinadora, e ter fornecido as correções e sugestões para a melhora da monografia,

Aos órgãos de fomento, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelas bolsas concedidas durante as pesquisas.

Aos funcionários do Departamento de Química do CEFET-MG, por todo suporte ao longo do Curso de Graduação em Química Tecnológica, em especial a coordenadora Janice Cardoso Pereira Rocha e ao ex-coordenador Márcio Silva Basílio.

A todos do GEMAtE, pela boa convivência e as várias brincadeiras ao longo do meu tempo de permanência no laboratório.

A todos os amigos, dentro e fora da graduação, por sempre me animarem, me incentivarem e nunca me fazerem desistir. Pela paciência durante todas as dificuldades que enfrentei.

A toda minha família, pelo suporte direto e indireto durante todo o tempo de graduação.

A Sarah Gabriela, por toda ajuda fornecida no início dos experimentos eletroquímicos, e pela ajuda nos conceitos teóricos de eletroquímica.

Por fim, agradeço a atual Dra. Danielle Diniz Justino, por todo o conhecimento que compartilhou comigo ao longo do tempo que passei no GEMAtE. Grande parte do que sei hoje nessa área devo à você juntamente com a orientação do João Paulo. Agradeço por toda paciência, dedicação e disponibilidade, sempre disposta a ajudar. Desde os primeiros passos no laboratório, quanto sempre que precisei no decorrer dele, sua ajuda foi fundamental. Se hoje eu sou capaz de montar uma célula no estado sólido ou até realizar as várias medidas eletroquímicas, isso se deve ao aprendizado que tive de você, Dani. Então agradeço por todas as coisas que me ensinou sobre eletroquímica, grande parte dos resultados alcançados neste trabalho são, sem dúvida, reflexo do impacto de todo seu ensinamento juntamente com o João Paulo. Minha sincera gratidão por tudo Danielle e João, sem vocês esse trabalho não seria metade do que foi.

RESUMO

A crescente demanda por novas fontes de armazenamento de energia sustentáveis e eficientes impulsiona o desenvolvimento de novos materiais aplicáveis em dispositivos inovadores, tornando esse um tópico de grande relevância para a sociedade atual. Nesse contexto, os eletrólitos poliméricos géis redox-ativos (EPGR's) surgem como componentes promissores para a aplicação em supercapacitores (SC's). Este trabalho teve como objetivo o preparo e caracterização de EPGR's combinando as matrizes poliméricas do poli(difluoreto de vinilideno) hexafluoropropileno (PVDF-HFP) e do líquido iônico (LI) bis(trifluorometilsulfônio)imida de trietilsulfônio (TES-TFSI), com os aditivos-redox as espécies de iodeto de potássio (KI) e antraquinona-2-sulfonato de sódio (AQ). Nanomateriais de carbono, como nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (*f*-MWCNT) e óxidos de grafeno reduzidos termicamente a 900 °C (rGO-900) foram utilizados como materiais de eletrodo. Os eletrólitos foram preparados em forma de filmes poliméricos, contendo 80% m m⁻¹ do LI e concentrações variadas dos aditivos-redox (0 a 10% m m⁻¹), denominados de TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ com relação ao aditivo-redox empregado em cada. Foram realizadas caracterizações térmicas, espectroscópicas, morfológicas e elétricas. A condutividade iônica foi avaliada por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), com a concentração de 4% m m⁻¹ dos aditivos se destacando para os dois sistemas. Células eletroquímicas em configuração de três eletrodos permitiram avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrólitos. As medidas de voltametria cíclica (VC), carga e descarga galvanostática (GCD) e EIE evidenciaram que o eletrodo de *f*-MWCNT apresentou um desempenho superior frente ao de rGO-900, para ambos sistemas. Por fim, foi montado um supercapacitor birredox, utilizando o eletrólito de TES-TFSI/KI como católito e o TES-TFSI/AQ como anólito. O dispositivo apresentou uma capacitância de 6,1 F g⁻¹, densidade de energia de 4,9 W h kg⁻¹ e densidade de potência 720 W kg⁻¹ na densidade de corrente de 0,75 A g⁻¹, mantendo uma eficiência coulômbica superior a 97% em todas as densidades de corrente empregadas. Embora a capacitância específica obtida tenha sido moderada, os altos valores de densidade de potência e eficiência coulômbica indicam que o emprego dos eletrólitos géis redox-ativos produzidos representam uma alternativa para o desenvolvimento de um dispositivo flexível e sustentável de armazenamento de energia.

Palavras-chave: Dispositivos Flexíveis, Eletrólitos Poliméricos Géis Redox-Ativos, Supercapacitores Birredox no Estado Sólido

ABSTRACT

The growing demand for new sustainable and efficient energy storage sources drives the development of new materials for application in innovative devices, highlighting a topic of great relevance in today's society. In this context, redox-active gel polymer electrolytes (RGPE's) have emerged as promising components for application in supercapacitors (SC's). This work aimed to prepare and characterize RGPE's by combining the polymer matrix poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) and the ionic liquid triethylsulfonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TES-TFSI), with redox-additives of potassium iodide (KI) and sodium anthraquinone-2-sulfonate (AQ). Carbon nanomaterials, such as functionalized multi-walled carbon nanotubes (f-MWCNT) and thermally reduced graphene oxide at 900 °C (rGO-900) were employed as electrode materials. The electrolytes were prepared in the form of polymeric films containing 80 wt% of IL and varying concentrations (0 to 10 wt%) of the redox additives, and were referred to as TES-TFSI/KI and TES-TFSI/AQ according to the additive used in each. The materials were characterized by thermal, spectroscopic, morphological, and electrochemical techniques. Ionic conductivity was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), with the 4 wt% concentration performing best for both systems. Three-electrode electrochemical cells were assembled to evaluate the electrochemical behavior of the electrolytes. Cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD), and EIS measurements demonstrated that f-MWCNT outperformed rGO-900 for both systems. Finally, a birredox supercapacitor, using TES-TFSI/KI electrolyte as the catholyte and TES-TFSI/AQ as the anolyte. The device exhibited a specific capacitance of 6,1 F g⁻¹, an energy density of 4,9 W h kg⁻¹, and a power density of 720 W kg⁻¹ at 0,75 A g⁻¹ current density, maintaining a coulombic efficiency above 97% across all tested current densities. Although the specific capacitance was moderate, the high power density and coulombic efficiency indicate that the use of these redox-active gel electrolytes for the development of flexible and sustainable energy storage devices.

Palavras-chave: Flexible Devices, Redox-Active Polymer Gel Electrolytes, Solid-State Birredox Supercapacitors

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1: Consumo de combustível fóssil ao de 1965 até 2023 no Brasil e no mundo..... | 14 |
| Figura 3.1: Diagrama de Ragone..... | 19 |
| Figura 3.2: Voltametria Cíclica para um CDCE (a) e um Pseudocapacitor (b)..... | 20 |
| Figura 3.3: Classificação dos Supercapacitores..... | 22 |
| Figura 3.4: Representação da Dupla Camada Elétrica..... | 24 |
| Figura 3.5: Classificação geral dos eletrólitos..... | 28 |
| Figura 3.6: Representação dos (a) cátions e (b) ânions mais comuns de Líquidos Iônicos..... | 30 |
| Figura 4.1: Esquema do Preparo dos eletrodos..... | 35 |
| Figura 4.2: Representação dos discos em aerogel do rGO-900..... | 35 |
| Figura 4.3: Esquema do Preparo dos filmes dos EPGR's..... | 36 |
| Figura 4.4: Esquema do Preparo dos EPGR's para as análises eletroquímicas..... | 37 |
| Figura 4.5: Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nas medidas de VVL..... | 40 |
| Figura 4.6: Desenho esquemático da célula de três eletrodos..... | 41 |
| Figura 4.7: Eletrodos de f-MWCNT gotejados com o EPGR de TES-TFSI/KI..... | 41 |
| Figura 4.8: Desenho esquemático da célula completa..... | 43 |
| Figura 5.1: Espectros de IV das amostras de (a) nanotubos de carbono funcionalizados e (b) óxido de grafeno reduzido termicamente a 900 °C | 44 |
| Figura 5.2: Figura esquemática para a funcionalização ácida de nanotubos de carbono..... | 45 |
| Figura 5.3: Figura esquemática da representação da estrutura do óxido de grafeno..... | 46 |
| Figura 5.4: Curvas de (a) TG e (b) DTG para as amostras de f-MWCNT sob a atmosfera de ar sintético nos intervalos de de 20 a 800 °C..... | 47 |
| Figura 5.5: Curvas de (a) TG e (b) DTG para as amostras de rGO-900 sob a atmosfera de ar sintético nos intervalos de de 20 a 800 °C..... | 48 |
| Figura 5.6: Espectros Raman para o (a) f-MWCNT e (b) rGO-900..... | 49 |
| Figura 5.7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do f-MWCNT com uma escala de ampliação de (a) 2 μm e (b) 500 nm..... | 50 |
| Figura 5.8: Estrutura do bis(trifluorometil-sulfonil)imida de trietil-sulfônio (TES-TFSI)..... | 51 |
| Figura 5.9: Diagrama de Nyquist obtido para o TES-TFSI (a) para a análise completa e (b) ampliado em altas frequências..... | 52 |
| Figura 5.10: Voltamograma de varredura linear para o TES-TFSI..... | 53 |
| Figura 5.11: Imagem do filme de EPGR produzido..... | 54 |
| Figura 5.12: EPGR produzido sendo submetido a deformações mecânicas como (a) torção, (b) dobramento, (c) flexão e (d) alongamento..... | 55 |
| Figura 5.13: Espectros de IV entre (a) o polímero puro (PVDF-HFP) e o EPG (0%) (b) os eletrólitos TES-TFSI/KI e (c) os eletrólitos TES-TFSI/AQ..... | 56 |
| Figura 5.14: Estrutura do poli(difluoreto de vinilideno) hexafluoropropileno (PVDF-HFP)... | 57 |
| Figura 5.15: Estrutura da antraquinona-2-sulfonato de sódio (AQ)..... | 57 |
| Figura 5.16: Curvas de TG para todos os EPGR's produzidos de (a) TES-TFSI/KI e (b) TES-TFSI/AQ sob a atmosfera de ar sintético nos intervalos de de 20 a 800 °C..... | 58 |
| Figura 5.17: Condutividade iônica dos EPGR's com a variação das concentrações das espécies | |

| | |
|---|----|
| redox ativas à temperatura ambiente para os eletrólitos de (a) TES-TFSI/KI e (b) TES-TFSI/AQ..... | 59 |
| Figura 5.18: Voltamograma de varredura linear para o (a) EPG, (b) EPGR de TES-TFSI/KI contendo 4% m m-1 do aditivo e (c) EPGR de TES-TFSI/AQ contendo 4% m m-1 do aditivo.. | 61 |
| Figura 5.19: Voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura para células eletroquímicas em configuração de três eletrodos, utilizando eletrólitos contendo 4% m m-1 de TES-TFSI/KI. Nos painéis (a) e (b), são mostrados, respectivamente, o voltamograma do eletrodo contendo f-MWCNT e o correspondente gráfico normalizado pela massa de material ativo. Já nos painéis (c) e (d), apresentam-se os voltamogramas obtidos para o eletrodo com rGO-900, também com e sem normalização pela massa ativa..... | 64 |
| Figura 5.20: Curvas de carga e descarga galvanostática em densidades de corrente entre 0,25 e 1,50 A g-1, utilizando eletrólito composto por 4% m m-1 de TES-TFSI/KI. (a) Eletrodos preparados com f-MWCNT e (b) rGO-900..... | 66 |
| Figura 5.21: Gráfico de rate capability para as células preparadas com os eletrólitos de TES-TFSI/KI e eletrodos de (a) f-MWCNT e (b) rGO-900..... | 68 |
| Figura 5.22: Diagrama de Nyquist para os eletrólitos de TES-TFSI/KI para os eletrodos de (a) f-MWCNT e (b) rGO-900 e em toda a faixa de frequência estudada e (c) f-MWCNT e (d) rGO-900 para a região de alta frequência..... | 69 |
| Figura 5.23: Voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura para células eletroquímicas em configuração de três eletrodos, utilizando eletrólitos contendo 4% m m-1 de TES-TFSI/AQ. Nos painéis (a) e (b), são mostrados, respectivamente, o voltamograma do eletrodo contendo f-MWCNT e o correspondente gráfico normalizado pela massa de material ativo. Já nos painéis (c) e (d), apresentam-se os voltamogramas obtidos para o eletrodo com rGO-900, também com e sem normalização pela massa ativa..... | 71 |
| Figura 5.24: Processos redox envolvendo a antraquinona..... | 72 |
| Figura 5.25: Curvas de carga e descarga galvanostática em densidades de corrente variando entre 0,75 e 2,50 A g-1, para os eletrólitos de 4% m/m de TES-TFSI/AQ das células eletroquímicas de três eletrodos para os eletrodos de (a) f-MWCNT e (b) rGO-900..... | 73 |
| Figura 5.26: Gráfico de rate capability para os eletrólitos de TES-TFSI/AQ para os eletrodos de (a) f-MWCNT e (b) rGO-900..... | 74 |
| Figura 5.27: Diagrama de Nyquist dos eletrólitos de TES-TFSI/AQ para os eletrodos de (a) f-MWCNT e (b) rGO-900 e em toda a faixa de frequência estudada e (c) f-MWCNT e (d) rGO-900 para a região de alta frequência..... | 76 |
| Figura 5.28: Voltametria cíclica do supercapacitor birredox de TES-TFSI/KI (católito) e TES-TFSI/AQ (anólito) em f-MWCNT em diferentes janelas de potencial eletroquímico..... | 78 |
| Figura 5.29: Voltametria cíclica do supercapacitor birredox de TES-TFSI/KI (católito) e TES-TFSI/AQ (anólito) em f-MWCNT em diferentes velocidades de varredura com relação (a) a corrente obtida e (b) normalizado pela massa ativa dos eletrodos positivos e negativos, | 79 |
| Figura 5.30: Voltametria cíclica do supercapacitor birredox para o par eletrodo-eletrólito presente no (a) católito e (b) anólito..... | 80 |
| Figura 5.31: Carga e descarga galvanostática do supercapacitor birredox de TES-TFSI/KI (católito) e TES-TFSI/AQ (anólito) em f-MWCNT em diferentes janelas de potencial eletroquímico..... | 82 |
| Figura 5.32: Curvas de carga e descarga galvanostática da célula completa na densidade de corrente de 0,25 A g-1..... | 83 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 5.1: Intervalo de estabilidade eletroquímica dos filmes produzidos estabelecido a uma densidade de corrente limite de 0,1 mA cm ⁻² | 62 |
| Tabela 5.2: Valores de capacitância nas células em três eletrodos para os eletrólitos de TES-TFSI/KI em f-MWCNT e rGO-900 nas diferentes densidades de corrente..... | 67 |
| Tabela 5.3: Valores de capacitância nas células em três eletrodos para os eletrólitos de TES-TFSI/AQ em f-MWCNT e rGO-900 nas diferentes densidades de corrente..... | 74 |
| Tabela 5.4: Valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas galvanostáticas para o supercapacitor simétrico birredox..... | 85 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------|---|
| ACN | Acetonitrila |
| AQ | Antraquinona-2-sulfonato de Sódio |
| ATG | Análise Termogravimétrica |
| CDCE's | Capacitores de Dupla Camada Elétrica |
| CDG | Carga e Descarga Galvanostática |
| CP | Carbonato de Propileno |
| DCE | Dupla Camada Elétrica |
| DMF | Dimetilformamida |
| EIE | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica |
| EPG's | Eletrólitos Poliméricos Géis |
| EPGR's | Eletrólitos Poliméricos Géis Redox-Ativos |
| EPS's | Eletrólitos Poliméricos Sólidos |
| f-MWCNT | Functionalized Multiwall Carbon Nanotube (Nanotubos de Carbono Parede Múltipla Funcionalizados) |
| IV | Infravermelho |
| LI's | Líquidos Iônicos |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MM | Massa molecular |
| OCP | Potencial de Circuito Aberto |
| PEH | Plano Externo de Helmholtz |
| PIH | Plano Interno de Helmholtz |
| PVDF-HFP | Poli(difluoreto de vinilideno) Hexafluoropropileno |
| rGO | Reduced Graphene Oxide (Óxido de Grafeno Reduzido) |
| rGO-900 | Óxido de Grafeno Reduzido Termicamente a 900 °C |
| RSE | Resistência em Série Equivalente |
| SC's | Supercapacitores |
| TES-TFSI | Bis(trifluorometilsulfonil)imida de trietilsulfônio |
| TES-TFSI/AQ | Eletrólito contendo a antraquinona-2-sulfonato de sódio como aditivo-redox |
| TES-TFSI/KI | Eletrólito contendo o iodeto de potássio como aditivo-redox |
| VC | Voltametria Cíclica |
| VVL | Voltametria de Varredura Linear |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--|--|
| TWh | Terawatt-hora |
| Wh/kg | Watt-hora por quilograma |
| Wh/L | Watt-hora por litro |
| C | Capacitância |
| Q | Carga Elétrica |
| V | Janela de Potencial/Diferença de potencial/Volts |
| F | Farad |
| ϵ_0 | Permissividade elétrica no vácuo |
| ϵ_r | Permissividade elétrica no vácuo |
| C_+ | Capacitância do eletrodo positivo |
| C_- | Capacitância do eletrodo negativo |
| E | Densidade de Energia |
| P | Densidade de Potência |
| R | Resistência interna |
| H ₂ SO ₄ | Ácido Sulfúrico |
| KOH | Hidróxido de Potássio |
| KI | Iodeto de Potássio |
| H ₂ O | Água |
| Au | Ouro |
| N ₂ | Nitrogênio gasoso |
| Ag | Prata |
| σ | Condutividade |
| ν | Estiramento |
| δ | Deformação |
| Ω | Ohms |
| S cm ⁻¹ | Siemens por centímetro |
| K ⁺ | Íons Potássio |
| I ⁻ | Iodeto |
| Na ⁺ | Íons sódio |
| C ₁₄ H ₇ O ₂ SO ₃ ⁻ | Antraquinona-2-sulfonato |
| m ₊ | Massa Ativa do Eletrodo Positivo |

| | |
|------------|----------------------------------|
| m | Massa ativa do eletrodo negativo |
| I | Corrente aplicada |
| ϵ | Eficiência Coulômbica |

SUMÁRIO

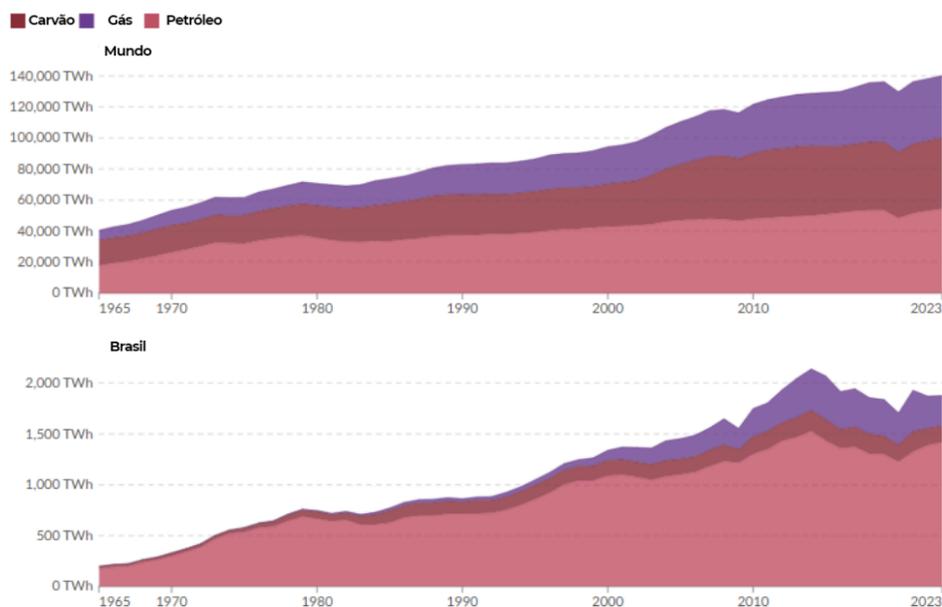
| | | |
|---------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 17 |
| 2.1 | Objetivo geral..... | 17 |
| 2.2 | Objetivos específicos..... | 17 |
| 3 | REFERENCIAL TEÓRICO..... | 18 |
| 3.1 | Dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia..... | 18 |
| 3.2 | Supercapacitores..... | 21 |
| 3.2.1 | Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE's)..... | 22 |
| 3.2.2 | Pseudocapacitores..... | 25 |
| 3.2.3 | Supercapacitores Assimétricos..... | 25 |
| 3.3 | Materiais de Eletrólitos de Supercapacitores..... | 27 |
| 3.4 | Eletrólitos Poliméricos Géis Redox-Ativos (EPGR's)..... | 31 |
| 4 | METODOLOGIA..... | 34 |
| 4.1 | Materiais Empregados..... | 34 |
| 4.2 | Preparo dos Eletrodos..... | 34 |
| 4.3 | Preparo dos EPGR's..... | 36 |
| 4.4 | Técnicas de Caracterização..... | 38 |
| 4.4.1 | Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)..... | 38 |
| 4.4.2 | Análise Termogravimétrica (ATG)..... | 38 |
| 4.4.3 | Espectroscopia Raman..... | 38 |
| 4.4.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 38 |
| 4.4.5 | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)..... | 39 |
| 4.4.6 | Medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL)..... | 39 |
| 4.5 | Preparação e Caracterização das Células Eletroquímicas..... | 40 |
| 4.5.1 | Montagem da Célula de 3 Eletrodos..... | 40 |
| 4.5.1.1 | Medida de Voltametria Cíclica (VC)..... | 42 |
| 4.5.1.2 | Medida de Carga e Descarga Galvanostática (CDG)..... | 42 |
| 4.5.1.3 | Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)..... | 42 |
| 4.5.2 | Montagem da Célula Completa..... | 42 |
| 4.5.2.1 | Medida de Voltametria Cíclica (VC)..... | 43 |
| 4.5.2.2 | Medida de Carga e Descarga Galvanostática (CDG)..... | 43 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 44 |
| 5.1 | Nanomateriais de Carbono..... | 44 |
| 5.1.1 | Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)..... | 44 |
| 5.1.2 | Análise Termogravimétrica (TG)..... | 47 |
| 5.1.3 | Espectroscopia Raman..... | 49 |
| 5.1.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 50 |
| 5.2 | Caracterização do Líquido Iônico..... | 51 |
| 5.2.1 | Condutividade..... | 52 |

| | | |
|---------|---|----|
| 5.2.2 | Medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL)..... | 53 |
| 5.3 | Filmes dos Eletrólitos Poliméricos Géis Redox-Ativos..... | 54 |
| 5.3.1 | Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)..... | 56 |
| 5.3.2 | Análise Termogravimétrica (TG)..... | 58 |
| 5.3.3 | Condutividade..... | 59 |
| 5.3.4 | Medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL)..... | 60 |
| 5.4 | Medidas Eletroquímicas em Células de três eletrodos..... | 62 |
| 5.4.1 | Medidas para o Eletrólito 4% m/m TES-TFSI/KI..... | 63 |
| 5.4.1.1 | Medida de Voltametria Cíclica (VC)..... | 63 |
| 5.4.1.2 | Medida de Carga e Descarga Galvanostática (CDG)..... | 65 |
| 5.4.1.3 | Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)..... | 69 |
| 5.4.2 | Medidas para o Eletrólito 4% m/m TES-TFSI/AQ..... | 70 |
| 5.4.2.1 | Medida de Voltametria Cíclica (VC)..... | 70 |
| 5.4.2.2 | Medida de Carga e Descarga Galvanostática (CDG)..... | 72 |
| 5.4.2.3 | Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)..... | 76 |
| 5.5 | Montagem da Célula Completa..... | 77 |
| 5.5.1 | Medida de Voltametria Cíclica (VC)..... | 77 |
| 5.5.2 | Medida de Carga e Descarga Galvanostática (CDG)..... | 82 |
| 6 | CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS..... | 87 |
| | REFERÊNCIAS..... | 89 |

1 INTRODUÇÃO

O armazenamento de energia tem se destacado como um dos temas mais relevantes da atualidade, impulsionado pelo aumento expressivo da demanda energética global, reflexo direto do crescimento populacional e do avanço das tecnologias. Esse cenário intensifica a necessidade por fontes de energia sustentáveis e independentes de combustíveis fósseis. Apesar disso, tanto no Brasil quanto no restante do mundo, a matriz energética ainda é fortemente dependente de fontes não renováveis como o carvão mineral, o gás natural e o petróleo, cujo consumo em terawatts-hora (TWh) continua a crescer, conforme ilustrado na Figura 1.1, agravando os impactos climáticos (Energy Institute, 2024).

Figura 1.1: Consumo de combustível fóssil ao de 1965 até 2023 no Brasil e no mundo



Fonte: Adaptada de (Fossil fuel consumption by fuel type-Energy Institute, 2024)

Diante desse panorama, torna-se essencial o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia que sejam capazes de fornecer quantidades significativas de energia de forma eficiente, segura e ambientalmente responsável. Entre as soluções mais promissoras estão os supercapacitores (SC's), que se destacam por suas altas densidades de potência, boas densidades de energia, excelente ciclabilidade e tempos de carregamento rápidos, posicionando-se como substitutos ideais para os capacitores convencionais (ACAR, 2018; SHAO, 2018). Esses dispositivos têm encontrado aplicação em várias áreas, como em veículos elétricos, sistemas de armazenamento de grande escala e em vários outros

dispositivos eletrônicos, devido à sua capacidade de armazenar e fornecer energia rapidamente (ŞAHIN, 2022).

Com o avanço das pesquisas, principalmente na área da nanotecnologia, foi possível melhorar os supercapacitores, alcançando maiores valores de densidade de energia e capacitância. Ademais, esses progressos possibilitaram o desenvolvimento de dispositivos no estado sólido, flexíveis, seguros, sem risco de vazamento e explosões, ampliando grandemente suas possibilidades de aplicações (JANG, 2021; LV, 2018).

Dentre os componentes dos supercapacitores, o eletrólito é o responsável por garantir a condução iônica das cargas entre os eletrodos do dispositivo (SHAO, 2018). Nos últimos anos, os eletrólitos baseados em líquidos iônicos (LI's), que consistem de sais compostos de um cátion orgânico volumoso e um ânion orgânico ou inorgânico, com ponto de fusão abaixo de 100 °C devido a baixa energia de rede da combinação desses íons, têm ganhado grande destaque na área de armazenamento de energia. Isso se deve por serem alternativas promissoras ao uso de eletrólitos aquosos, apresentando elevadas janelas de estabilidade eletroquímica, muito superiores que a da água (ZHONG, 2015). O aumento da janela de estabilidade eletroquímica do supercapacitor se torna bastante importante, uma vez que isso resulta no aumento da densidade de energia do sistema, uma vez que essa propriedade aumenta com o quadrado da diferença de potencial do dispositivo (HALLIDAY, 2016).

Os líquidos iônicos (LI's) também são alternativas promissoras aos eletrólitos orgânicos convencionais, principalmente devido à maior segurança que oferecem tanto para o dispositivo quanto para o utilizador. Enquanto os eletrólitos orgânicos são amplamente utilizados em supercapacitores comerciais, apresentam limitações significativas, como alta toxicidade, elevada volatilidade e risco de inflamabilidade (MENDHE, 2023; SHAO, 2018). Em contraste, os LI's destacam-se por sua baixa toxicidade, reduzida pressão de vapor e elevada estabilidade térmica e eletroquímica, o que os torna opções mais seguras e ambientalmente sustentáveis para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia (TIRUYE, 2016).

Entre as abordagens mais promissoras para o desenvolvimento de supercapacitores com eletrólitos à base de LI's, destacam-se os eletrólitos poliméricos géis (EPG's), formados pela incorporação desses sais em matrizes poliméricas (LV, 2018; TIRUYE, 2016). Essa estratégia é particularmente relevante para aplicações em dispositivos flexíveis, uma vez que os EPG's combinam as propriedades condutoras dos LI's com a estabilidade mecânica dos polímeros. Além disso, os eletrólitos em gel reduzem significativamente o risco de vazamento em comparação com os eletrólitos líquidos, tornando-se alternativas mais seguras e eficientes

para o armazenamento de energia em estado semi-sólido (LV, 2018; TIRUYE, 2016; YADAV, 2019).

Apesar dos vários benefícios mencionados acima com relação a utilização dos EPG's, eles apresentam uma desvantagem clara, que está relacionada aos menores valores de condutividade quando comparados aos eletrólitos líquidos (MENDHE, 2023). Para contornar esse problema, a incorporação de diferentes espécies redox-ativas nos EPG's tem se mostrado uma estratégia interessante para a preparação dos eletrólitos poliméricos géis redox-ativos (EPGR's). Essa combinação permite não apenas o transporte eficiente dos íons, mas também melhora a eficiência do dispositivo em que eles são empregados, permitindo a obtenção de maiores valores de capacitância e de densidade de energia (DUBAL, 2018; YADAV, 2019).

Com essa abordagem, se torna possível o desenvolvimento de dispositivos flexíveis com alta capacidade de carga e descarga e ideais para a aplicações que exigem elevada potência e alta ciclabilidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver eletrólitos poliméricos géis redox-ativos para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia baseados em líquidos iônicos e eletrodos de nanomateriais de carbono.

2.2 Objetivos específicos

Preparar e caracterizar eletrólitos poliméricos géis preparados a partir do polímero poli(difluoreto de vinilideno) hexafluoropropileno (PVDF-HFP) e do líquido iônico bis(trifluorometilsulfonyl)imida de trietilsulfônio (TES-TFSI) contendo diferentes espécies redox-ativas com relação às características térmicas, espectroscópicas e elétricas;

Preparar e caracterizar eletrodos a partir de nanomateriais de carbono, como nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (*f*-MWCNT) e óxido de grafeno reduzido (rGO) com relação às características térmicas, espectroscópicas, morfológicas;

Preparar células na configuração de três eletrodos a partir dos diferentes eletrodos e eletrólitos sintetizados com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico dos materiais preparados;

Preparar supercapacitores birredox utilizando os diferentes eletrólitos e eletrodos preparados e estudados a partir das células na configuração de três eletrodos;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia

Os principais dispositivos de armazenamento de energia desenvolvidos atualmente incluem as células a combustível, baterias, supercapacitores e os capacitores convencionais. Esses sistemas são fundamentais no cenário da transição energética, promovendo o avanço de tecnologias mais limpas, eficientes e sustentáveis. Embora todos tenham como função básica armazenar e fornecer energia elétrica, cada um opera por mecanismos distintos, o que resulta em diferenças importantes em suas aplicações. Essas diferenças entre esses dispositivos impactam diretamente em características essenciais como a densidade de energia, densidade de potência, tempos de carga e descarga, e a vida útil do dispositivo em ciclos (SHAO, 2018).

De forma geral, os dispositivos que atuam por mecanismos de transferências de elétrons, ou seja, por reações faradaicas, apresentam valores maiores de densidade de energia, fornecendo maiores quantidades de energia com relação a massa (Wh kg^{-1}) ou volume (Wh L^{-1}) do material durante um grande intervalo de tempo, como é o caso das células a combustível e as baterias. Isso torna esses dispositivos essenciais em aplicações que demandam uma grande quantidade de energia por um longo período de tempo. Veículos elétricos, dispositivos móveis, sistemas de geração estacionária de energia são exemplos de aplicações desses dispositivos (WINTER, 2004).

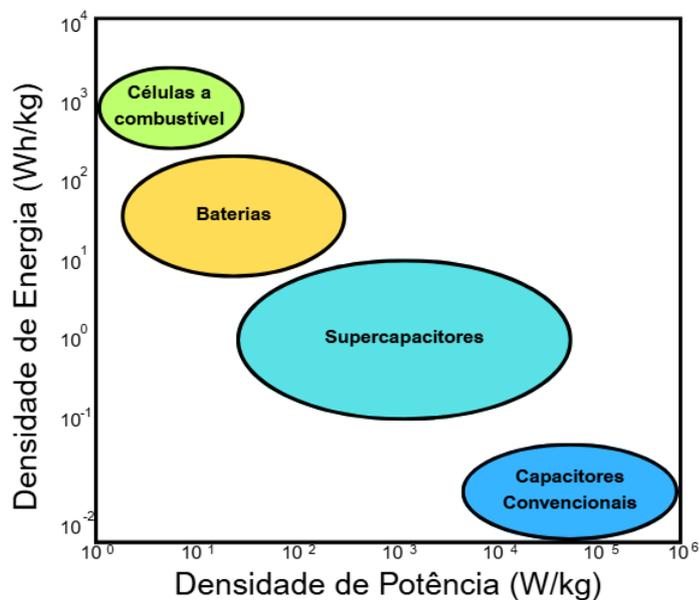
Os capacitores convencionais são dispositivos totalmente diferentes, visto que não há reações redox envolvidas em seu mecanismo, tornando-os dispositivos com uma vida útil quase que ilimitada, visto que não há nenhuma mudança química durante seus ciclos de carga e descarga, diferentemente das baterias. Sendo dispositivos puramente físicos, o armazenamento de energia nos capacitores convencionais ocorre por separação eletrostática entre duas placas condutoras separadas entre si por dielétricos ou isolantes. A ausência das reações faradaicas nesses dispositivos faz com que eles apresentem uma alta densidade de potência, fornecendo, portanto, grandes quantidades de energia num curto intervalo de tempo. Isso ocorre por não haver em seu mecanismo de funcionamento a existência de reações cineticamente dependentes. O armazenamento de energia nesses capacitores é limitado à área das placas condutoras. Essa desvantagem faz com que esses dispositivos apresentem baixos valores de capacitância, restringindo grandemente sua aplicação por não conseguirem atingir as demandas exigidas pelo desenvolvimento tecnológico (HALLIDAY, 2016).

Com relação aos supercapacitores, também chamados de capacitores eletroquímicos, estes operam principalmente por mecanismos de adsorção, em que as cargas são absorvidas

em eletrodos de alta área superficial, formando uma dupla camada elétrica (DCE) na interface eletrodo-eletrólito. Esse mecanismo de armazenamento de carga faz com que os supercapacitores forneçam maiores valores de energia em comparação aos capacitores convencionais. Contudo, esses valores ainda são limitados para determinados tipos de aplicação, fazendo com que os supercapacitores ocupem uma posição intermediária entre as baterias e os capacitores convencionais (WINTER, 2004).

A Figura 3.1 apresenta o diagrama de Ragone, que relaciona todos os dispositivos citados, comparando-os com base em suas densidades de energia e de potência, permitindo visualizar suas diferenças de desempenho em um único gráfico.

Figura 3.1: Diagrama de Ragone



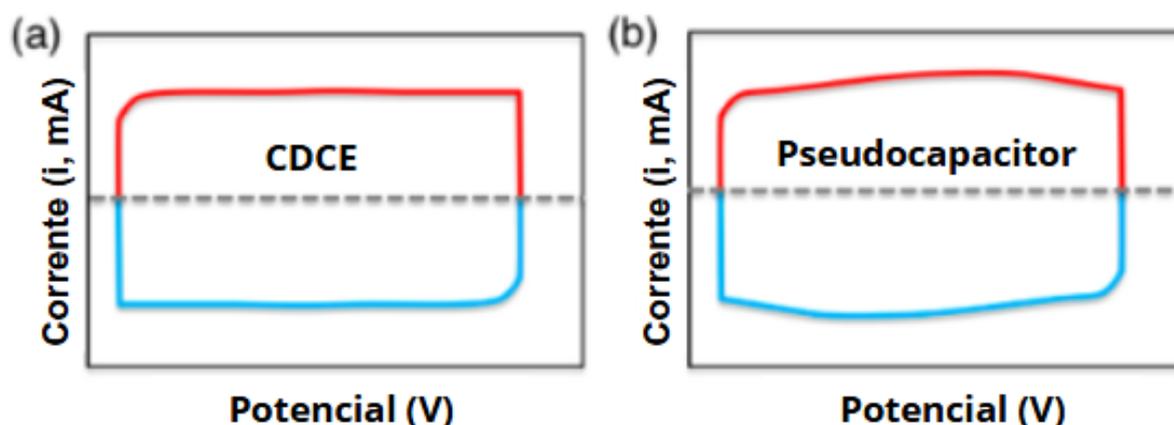
Fonte: Adaptada de (SHAO, 2018)

Embora os supercapacitores apresentem predominantemente o fenômeno de armazenamento de carga baseado na formação da Dupla Camada Elétrica (DCE), este não é o único mecanismo envolvido em seu funcionamento. A pseudocapacitância constitui um segundo mecanismo fundamental, caracterizado por reações faradaicas que ocorrem na interface entre o eletrodo e o eletrólito, resultando em um aumento expressivo na capacitância do dispositivo (GOGOTSI, 2018). Devido a esses processos faradaicos, os pseudocapacitores apresentam, em geral, uma maior densidade de energia em comparação aos capacitores que operam exclusivamente pelo princípio da DCE. Além disso, associam uma elevada densidade de potência e uma excelente ciclabilidade — ou seja, a capacidade de suportar numerosos

ciclos de carga e descarga ao longo de sua vida útil. Essas características tornam os supercapacitores particularmente promissores para uma ampla gama de aplicações, incluindo veículos elétricos. Contudo, sua utilização ainda ocorre, predominantemente, em sistemas híbridos, associados a baterias, uma vez que sua aplicação isolada ainda não é viável em diversas situações (SHAO, 2018).

As reações redox presentes nos pseudocapacitores não apenas tendem a aumentar os valores de capacitância e densidade de energia em comparação aos capacitores de dupla camada elétrica (CDCE's), como também influencia diretamente o comportamento eletroquímico destes dispositivos quando submetidos à técnica de varredura de potencial, denominada de voltametria cíclica (VC). Enquanto os CDCE's apresentam curvas com um formato retangular, conhecido como o formato de caixa (*box-like*), resultado do armazenamento puramente eletrostático devido a adsorção e dessorção das cargas na interface do eletrodo, os pseudocapacitores exibem curvas distorcidas, com picos característicos de processos faradaicos dependentes do potencial aplicado, semelhantes aos picos observados no perfil das curvas de VC presentes em baterias, conforme mostrado na Figura 3.2 (FRACKOWIAK, 2001; GOGOTSI, 2018).

Figura 3.2: Voltametria Cíclica para um CDCE (a) e um Pseudocapacitor (b)



Fonte: Adaptada de GOGOTSI, 2018

Esses picos observados na VC dos pseudocapacitores correspondem às reações redox que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito nesses dispositivos. Dessa forma, os pseudocapacitores tendem a combinar os processos de separação de carga com os processos faradaicos para atingir valores mais elevados de capacitância e densidade de energia (FRACKOWIAK, 2001; GOGOTSI, 2018).

3.2 Supercapacitores

Supercapacitores são dispositivos eletroquímicos compostos por eletrodos fabricados a partir de materiais que possuem elevada área superficial e excelente condutividade elétrica — como, por exemplo, nanomateriais à base de carbono. Esses componentes são combinados a um eletrólito, que assegura a condução eficiente de íons, e a um separador, que atua como isolante elétrico entre os eletrodos, prevenindo curtos-circuitos (GOGOTSI, 2018). Conforme discutido anteriormente, os supercapacitores têm despertado significativo interesse no campo das pesquisas sobre sistemas de armazenamento de energia, principalmente em função de suas notáveis vantagens: ciclos rápidos de carga e descarga, alta ciclabilidade e elevada densidade de potência. Diante dessas características, esforços intensos têm sido direcionados ao desenvolvimento de supercapacitores capazes de apresentar, simultaneamente, maior densidade de energia, com o objetivo de alcançar valores comparáveis aos das baterias, mas sem comprometer os atributos vantajosos que caracterizam esses dispositivos (GOGOTSI, 2018).

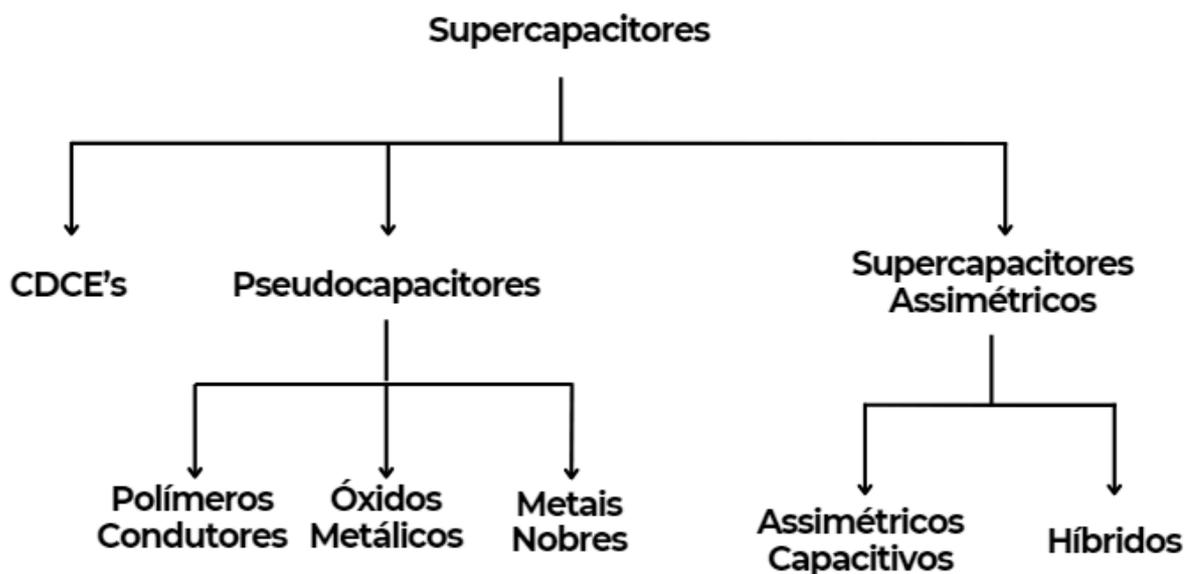
A principal grandeza utilizada na avaliação do desempenho de um supercapacitor é a capacitância. Esse parâmetro, representado pela letra C , corresponde à capacidade do dispositivo de armazenar uma determinada quantidade de carga elétrica (Q) sob uma janela específica de tensão operacional (V), conforme descrito na Equação 3.1 a seguir (HALLIDAY, 2016; ROLDÁN, 2015). A unidade de medida da capacitância é o Farad (F). Assim, a capacitância torna-se um parâmetro fundamental na caracterização de supercapacitores, uma vez que permite quantificar a capacidade de armazenamento de carga dos eletrodos capacitivos, sendo diretamente relacionada ao desempenho e à eficiência do dispositivo.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Uma estratégia adotada para combinar as vantagens inerentes aos supercapacitores, ao mesmo tempo em que se busca aumentar a densidade de energia desses dispositivos, é o desenvolvimento dos chamados supercapacitores assimétricos. Estes dispositivos constituem uma das três principais categorias de supercapacitores, sendo as demais: 1) Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE) e 2) Pseudocapacitores (FRACKOWIAK, 2001; GOGOTSI, 2018). A classificação dos supercapacitores, incluindo os assimétricos, encontra-se

representada de forma esquemática na Figura 3.3, que ilustra de maneira simplificada a distinção entre as diferentes tipologias desses dispositivos.

Figura 3.3: Classificação dos Supercapacitores



Fonte: Autorial Própria

3.2.1 Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE's)

Os Capacitores de Dupla Camada Elétrica, também conhecidos como supercapacitores de primeira geração, são os dispositivos mais simples dessa classe. Nesses supercapacitores, o mecanismo de armazenamento de carga ocorre pela adsorção de cargas na interface do eletrodo, não havendo o envolvimento de processos faradaicos, motivo pelo qual a ciclabilidade desses dispositivos é bastante elevada (FRACKOWIAK, 2001). É devido também a esse processo de adsorção que a capacitância específica dos capacitores de dupla camada elétrica são fortemente dependentes da área superficial acessível dos materiais do eletrodo (FRACKOWIAK, 2001). A capacitância específica desses dispositivos pode ser obtida a partir da Equação 3.2.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (\text{Eq.3.2})$$

A capacitância específica (C) deste supercapacitor é determinada pela permissividade elétrica no vácuo (ϵ_0), a permissividade relativa no eletrólito (ϵ_r), a área superficial efetiva do eletrodo acessível aos íons do eletrólito (A) e a distância efetiva de separação de cargas entre a dupla camada elétrica (d) (SHAO, 2018). Dessa maneira, durante processos de carga e descarga, a acumulação de carga ocorre sem a participação de reações faradaicas. O mecanismo envolve exclusivamente a organização eletrostática das cargas nas superfícies dos eletrodos positivos e negativos do supercapacitor, caracterizando-se, portanto, como um processo físico, rápido e reversível, que ocorre em um curto intervalo de tempo (FRACKOWIAK, 2001).

Devido à utilização de nanomateriais como componentes dos eletrodos, os Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE's) apresentam uma capacitância significativamente superior à dos capacitores convencionais. Esse desempenho aprimorado está diretamente relacionado ao fato de que a capacitância depende proporcionalmente da área superficial dos eletrodos: quanto maior essa área, maior será a capacidade de armazenamento de carga. Como os nanomateriais possuem uma elevada área superficial, o aumento da capacitância é substancial (FRACKOWIAK, 2001).

O papel dos nanomateriais é fundamental para o mecanismo de armazenamento de carga nos CDCE's, que ocorre através da formação da chamada dupla camada elétrica. Este conceito foi inicialmente proposto por von Helmholtz em 1853 e, desde então, passou por sucessivas revisões e aprimoramentos teóricos (LIU, 2025).

Atualmente, a dupla camada elétrica é compreendida como um processo que ocorre a partir da polarização dos eletrodos, induzida pela aplicação de um potencial elétrico ao supercapacitor. Como resultado, um dos eletrodos adquire carga negativa, atraindo os cátions presentes no eletrólito, enquanto o outro se polariza positivamente, atraindo os ânions (FRACKOWIAK, 2001).

Esse acúmulo ou deficiência de elétrons próximo à superfície dos eletrodos gera um intenso campo elétrico, que promove a migração de moléculas do eletrólito com carga oposta em direção ao eletrodo polarizado (FRACKOWIAK, 2001; LIU, 2025). Paralelamente, ocorre também a orientação dos dipolos do solvente, levando à formação de uma camada organizada na interface do eletrodo, composta por espécies de carga oposta.

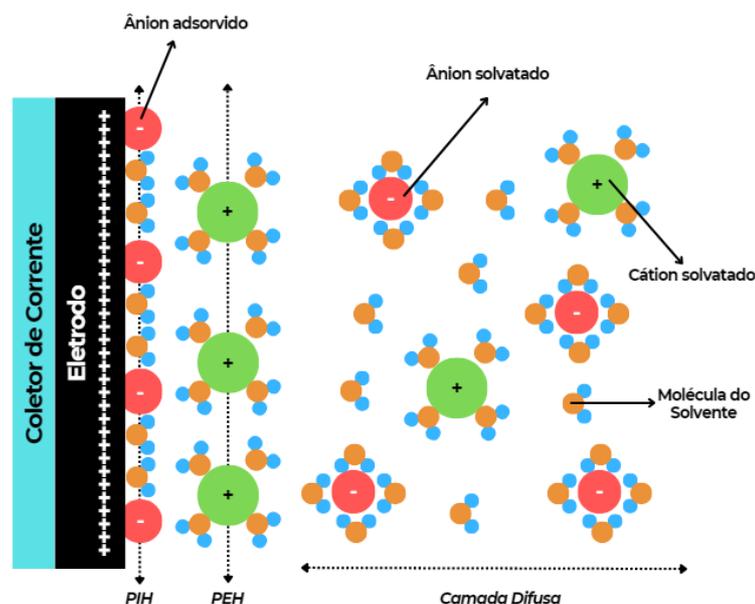
Esta primeira camada, fortemente aderida ao eletrodo devido à intensa interação eletrodo-eletrólito, é denominada Plano Interno de Helmholtz (PIH), e inclui íons e moléculas de solvente adsorvidos diretamente na superfície do eletrodo (FRACKOWIAK, 2001).

A formação do PIH satura quase completamente o eletrodo com moléculas de cargas opostas. Conseqüentemente, estas moléculas adsorvidas geram um segundo campo elétrico, de menor intensidade, que atrai novas moléculas e íons, agora de carga oposta àquela presente no PIH. Assim, estabelece-se uma segunda camada, denominada Plano Externo de Helmholtz (PEH), composta predominantemente por íons solvatados de carga oposta ao PIH (FRACKOWIAK, 2001).

Finalmente, além dessas duas camadas bem definidas, uma terceira região se estende em direção ao seio da solução, na qual solventes, cátions e ânions solvatados encontram-se distribuídos e fracamente atraídos pelas forças eletrostáticas das camadas anteriores (FRACKOWIAK, 2001).

A Figura 3.4 apresenta uma representação esquemática do modelo contemporâneo da dupla camada elétrica, tal como aceito atualmente na literatura especializada.

Figura 3.4: Representação da Dupla Camada Elétrica



Fonte: Autoria Própria

Dessa forma, o acúmulo de carga ocorre simultaneamente em ambos os eletrodos do supercapacitor. Em cada eletrodo, forma-se a estrutura de dupla camada elétrica descrita anteriormente e ilustrada na Figura 3.4, resultando em um armazenamento de carga individual e específico em cada polaridade. Assim, a capacitância total de um Capacitor de Dupla Camada Elétrica (CDCE) pode ser descrita a partir das capacitâncias individuais formadas na interface do eletrodo positivo (C_+) e do eletrodo negativo (C_-). Esses dois sistemas capacitivos

funcionam de maneira análoga a um circuito de capacitores em série. Dessa maneira, a Equação 3.3 expressa como a capacitância global de um CDCE pode ser determinada, levando em consideração o comportamento eletroquímico individual de cada um dos eletrodos (FRACKOWIAK, 2001).

$$\frac{1}{C_{CDCE}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (Eq. 3.3)$$

Em que C_{CDCE} representa a capacitância total do CDCE, C_+ a capacitância apenas do eletrodo positivo e C_- a capacitância do eletrodo negativo.

3.2.2 Pseudocapacitores

Diferentemente dos CDCE's, os pseudocapacitores envolvem processos faradaicos rápidos e reversíveis na superfície ou próxima à superfície dos eletrodos, o processo denominado de pseudocapacitância. A pseudocapacitância é um fenômeno característico que ocorre, principalmente, devido à presença de grupos funcionais nos materiais utilizados como eletrodos nos supercapacitores, participando dos processos redox contribuindo para a capacitância desses dispositivos. Esses materiais podem incluir, por exemplo, polímeros condutores, óxidos metálicos ou até mesmo metais nobres, que favorecem reações faradaicas superficiais responsáveis pelo armazenamento adicional de carga (FRACKOWIAK, 2001; LIU, 2025).

É primordial destacar também que, embora os pseudocapacitores sejam definidos por suas reações faradaicas rápidas, ainda há a presença e a formação da dupla camada elétrica, como nos CDCE's. Dessa forma, a presença das reações faradaicas nesses dispositivos não irá inibir a formação da dupla camada elétrica descrita anteriormente, mas sim, irá unir os dois processos tendendo a aumentar os valores de capacitância obtidos pelos CDCE's e pelos capacitores convencionais (FRACKOWIAK, 2001; LIU, 2025).

3.2.3 Supercapacitores Assimétricos

Quando discutido sobre capacitores de dupla camada elétrica e pseudocapacitores, a discussão está focada principalmente no comportamento dos eletrodos, ou seja, nos materiais

ativos que os compõem. Como descrito anteriormente, os eletrodos de CDCE's armazenam energia pela formação da DCE, enquanto os eletrodos de pseudocapacitores envolvem processos faradaicos (pseudocapacitivos) durante o armazenamento de energia juntamente com a formação da DCE (SHAO, 2018).

Por outro lado, quando tratamos da classificação de supercapacitores assimétricos, estamos nos referindo ao dispositivo completo, ou seja, dos dois eletrodos que compõem a célula eletroquímica. Um capacitor simétrico é aquele no qual os dois eletrodos são feitos do mesmo material ativo, com o mesmo mecanismo de armazenamento, seja ele um CDCE ou um pseudocapacitor (LIU, 2025; GOGOTSI, 2018).

Entretanto, quando se utilizam materiais ativos distintos em cada um dos eletrodos, o dispositivo passa a ser classificado como um supercapacitor assimétrico. Mesmo que ambos os eletrodos promovam o armazenamento de energia por meio de mecanismos capacitivos — como, por exemplo, dois materiais à base de carbono que armazenam carga via formação da Dupla Camada Elétrica (DCE) —, o dispositivo ainda assim será considerado assimétrico (LIU, 2025). Nessa situação específica, o sistema é denominado supercapacitor assimétrico capacitivo, em referência à diferença nos materiais utilizados, ainda que o mecanismo de armazenamento de ambos seja essencialmente capacitivo.

Quando os eletrodos de um dispositivo armazenam carga por meio de mecanismos distintos, caracteriza-se o que chamamos de um supercapacitor híbrido. Por exemplo, pode-se empregar um eletrodo que armazena energia via mecanismo capacitivo, como a formação da Dupla Camada Elétrica (DCE), enquanto o outro eletrodo armazena carga por meio de processos faradaicos, típicos de sistemas do tipo bateria (GOGOTSI, 2018).

Nesse tipo de dispositivo, a assimetria não se limita apenas à natureza dos materiais utilizados nos eletrodos, mas também envolve a diferença nos mecanismos de armazenamento de carga adotados por cada um (LIU, 2025).

Em resumo, ao dizer que um dispositivo é híbrido, o termo refere-se a presença de mecanismo de estocagem de carga distintos entre os materiais que compõem o eletrodo (capacitivo/faradaico) na célula eletroquímica. Quando se diz que o dispositivo é assimétrico, refere-se ao uso de materiais de eletrodos diferentes na montagem da célula. Assim, os supercapacitores híbridos são uma categoria específica de dispositivos assimétricos.

3.3 Materiais de Eletrólitos de Supercapacitores

Eletrólitos constituem um dos principais componentes de um supercapacitor, sendo responsável por garantir a condução iônica entre os eletrodos durante os processos de carga e descarga. A janela operacional de um supercapacitor também está intrinsecamente ligada ao eletrólito empregado, além da ciclabilidade do dispositivo também depender do eletrólito usado, visto que o desempenho dos ciclos de carga e descarga ser afetado pela condutividade iônica do eletrólito empregado e pela estabilidade eletroquímica do dispositivo (MENDHE, 2023; ZHONG, 2018).

A escolha do eletrólito aplicável em um supercapacitor também pode influenciar em outros parâmetros, como capacitância, resistência em série equivalente (RSE), além da segurança operacional do dispositivo (SHAO, 2018; ZHONG, 2018). Devido ao fato da diferença de potencial (V) aplicada em um dispositivo estar diretamente ligada a janela eletroquímica operacional do eletrólito, a escolha desse componente afeta grandemente nos valores de densidade de energia (E) (aumentada também pela capacitância (C) do supercapacitor) e nos valores de densidade de potência (P), a qual é afetada pela resistência interna (R) do eletrólito. A seguir estão representadas as Equações 3.4 e 3.5 para o cálculo de densidade de energia e potência, respectivamente, em que é possível observar essas relações descritas.

$$E = \frac{1}{2}CV^2 \quad (Eq. 3.4)$$

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (Eq. 3.5)$$

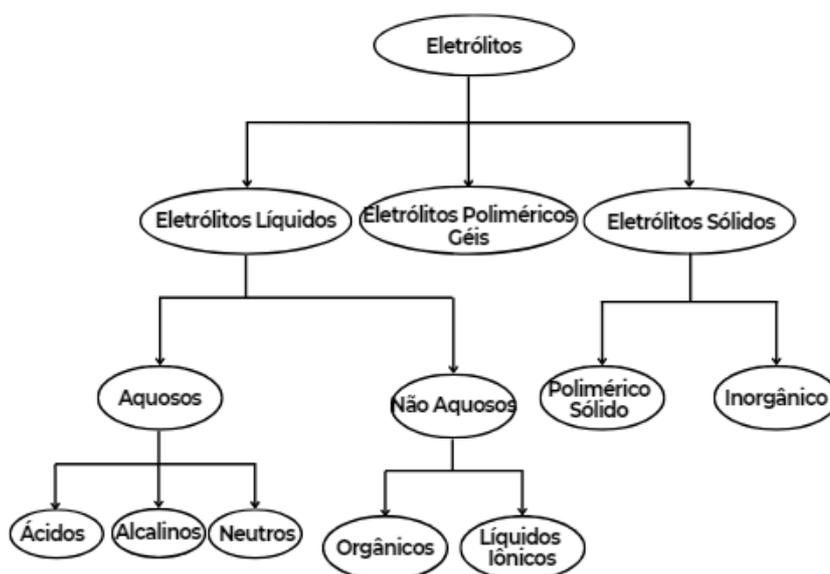
De forma forma geral, os eletrólitos podem ser classificados em três principais categorias: (i) eletrólitos líquidos, podendo ser aquosos (ácidos, alcalinos e neutros) ou não aquosos (orgânicos ou líquidos iônicos); (ii) eletrólitos sólidos, podendo ser polimérico sólido ou inorgânico; e (iii) eletrólitos poliméricos géis, que podem apresentar ou não moléculas redox-ativas. Portanto, é nessa última classificação que estão os eletrólitos poliméricos géis redox-ativos desenvolvidos neste trabalho (MENDHE, 2023; ZHONG, 2018).

Cada classificação apresenta características diferentes e podem contribuir de forma diferente para um supercapacitor. Alta condutividade iônica, alta mobilidade iônica, baixa viscosidade, ampla janela de potencial, estabilidade térmica e eletroquímica além do custo

operacional são todas as características desejáveis para um bom eletrólito. Contudo, atualmente nenhum eletrólito consegue atingir todas essas qualidades conjuntamente, portanto, cada eletrólito possui características distintas e podem ser empregados a depender do objetivo e da aplicação do dispositivo em que eles são usados (ZHONG, 2018).

A Figura 3.5 apresenta um esquema da classificação dos eletrólitos descritos, apresentando as três principais categorias e as subcategorias dos eletrólitos (MENDHE,2023; ZHONG, 2018).

Figura 3.5: Classificação geral dos eletrólitos



Fonte: Autoria Própria

A primeira subcategoria dos eletrólitos são os líquidos aquosos, que podem ser classificados em ácidos, alcalinos ou neutros. Supercapacitores que utilizam os eletrólitos aquosos tendem a apresentar valores mais altos de capacitância, devido sua baixa viscosidade e rápida condução iônica. Contudo, a diferença de potencial aplicada nesses dispositivos deve ser baixa. Isso se deve ao fato desses dispositivos estarem atrelados a baixa janela de estabilidade termodinâmica da água, o que limita grandemente a sua janela de operação, além de outros fatores como estabilidade e durabilidade moderada durante as operações da célula a longo prazo (SHAO,2018; ZHONG, 2018).

Dentre os eletrólitos aquosos ácidos, o principal empregado é o ácido sulfúrico (H_2SO_4), devido sua alta condutividade e alta capacitância específica, atingindo altos valores de densidade de energia e potência. Contudo, seu uso é limitado devido sua alta corrosividade,

podendo comprometer a vida útil dos eletrodos, além de apresentar uma janela operacional estreita (0,6 V) (ZHONG, 2018). A segurança operacional também é outro fator que limita o uso, não apenas do H_2SO_4 , como dos eletrólitos ácidos em geral.

Devido a esses problemas, os eletrólitos alcalinos se tornam opções mais viáveis para a aplicação, tendo, como principal exemplo, o hidróxido de potássio (KOH). Assim como eletrólitos ácidos, os alcalinos apresentam uma alta condutividade iônica, contudo, atingindo menores valores de capacitância quando comparados com os eletrólitos ácidos utilizando os mesmos materiais de eletrodo. A vantagem na utilização dos eletrólitos alcalinos se dá no fato de permitir uma maior estabilidade, além de ser menos corrosivo, contudo, podendo ainda prejudicar a natureza do dispositivo ao longo do tempo (ZHONG, 2018).

Quanto aos eletrólitos neutros, estes se apresentam como alternativa viável para uma maior ciclabilidade do dispositivo, além de apresentarem maiores janelas de potencial, oferecerem maior segurança e estabilidade térmica. No entanto, a condutividade iônica é menor quando comparada aos anteriores, o que, conseqüentemente, reduz os valores de capacitância obtidos por esses eletrólitos. Apesar da capacidade limitada em atingir altas densidades de energia, os eletrólitos aquosos em geral conseguem atingir ótimos resultados em termos da densidade de potência, além de serem de mais baixo custo (MENDHE, 2023; ZHONG, 2018).

Os eletrólitos orgânicos, assim como os líquidos iônicos, constituem uma classe de eletrólitos que vem sendo amplamente estudada, principalmente devido à sua ampla janela de estabilidade operacional — que, no caso dos eletrólitos orgânicos, pode alcançar até 3 V. Essa característica contribui significativamente para o aumento das densidades de energia e de potência obtidas em dispositivos que utilizam esses eletrólitos (ZHONG, 2018). De modo geral, os eletrólitos orgânicos consistem de sais dissolvidos em solventes orgânicos. Entre os solventes mais empregados destaca-se a acetonitrila (ACN), que apresenta a capacidade de dissolver grandes quantidades de sal, além de proporcionar elevadas condutividades iônicas, superiores às de outros solventes orgânicos. Contudo, a ACN possui alto risco ambiental, devido à sua elevada toxicidade (SHAO, 2018).

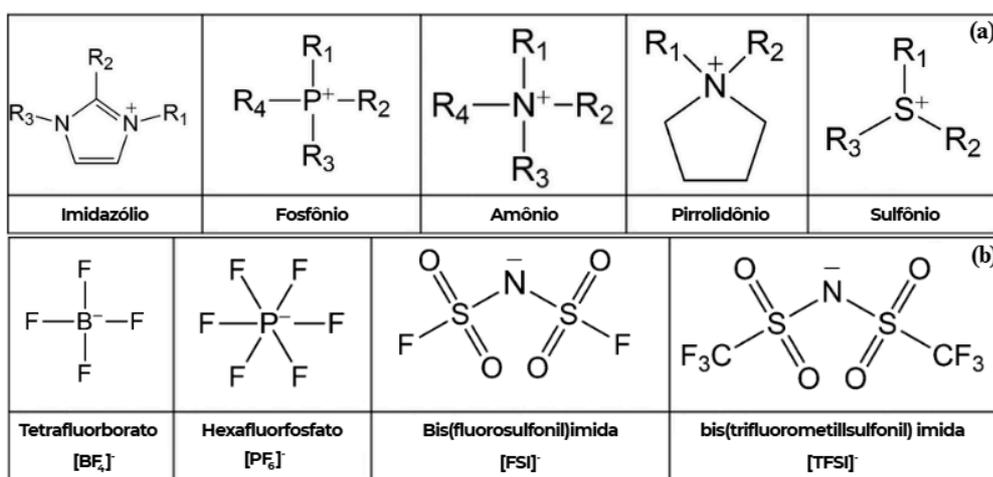
Uma alternativa promissora à ACN é o carbonato de propileno (CP), que oferece uma faixa de temperatura operacional mais ampla e uma condutividade iônica aceitável, com o benefício adicional de apresentar um menor risco ambiental em comparação à acetonitrila (SHAO, 2018). De forma geral, os eletrólitos orgânicos são considerados opções vantajosas para aplicação em supercapacitores, principalmente devido à sua alta janela de potencial e à capacidade de proporcionar uma maior ciclagem em relação aos eletrólitos aquosos. No

entanto, esses eletrólitos também apresentam desafios importantes relacionados à segurança operacional, como a toxicidade, volatilidade, inflamabilidade e o risco de oxidação dos materiais de eletrodo.

A última classe dentre os eletrólitos líquidos trata-se dos líquidos iônicos (LI's). Eles são sais líquidos à temperatura ambiente devido a seus baixos pontos de fusão, contendo uma volumosa estrutura de cátion orgânico e uma volumosa estrutura de ânions orgânicos ou inorgânicos, permanecendo no estado líquido devido a baixa energia de rede de sua estrutura. Assim como os eletrólitos orgânicos, os LI's se destacam devido sua ampla janela de potencial ($>3,5V$) com alguns podendo atingir até os $6,0V$, além de sua alta estabilidade térmica e baixa volatilidade (MENDHE, 2023). Sua condutividade iônica é interessante, apesar de ficar abaixo dos aquosos e dos orgânicos, além de sua alta viscosidade ser um ponto negativo para a aplicação em dispositivos eletroquímicos.

Apesar disso, os líquidos iônicos conseguem fornecer densidades de energia superiores aos eletrólitos aquosos e próximos aos orgânicos. Sua principal vantagem com relação aos orgânicos está relacionado a baixa pressão de vapor, elevada estabilidade térmica e eletroquímica, além da baixa toxicidade, sendo ambientalmente amigáveis (MENDHE,2023). A Figura 3.6 apresenta os principais exemplos de cátions e ânions empregados nos LI's, em que R_1 , R_2 e R_3 representam diferentes cadeias carbônicas que podem estar presentes nas estruturas dos íons.

Figura 3.6: Representação dos (a) cátions e (b) ânions mais comuns de Líquidos Iônicos.



Fonte: Adaptado de (MENDHE,2023)

Seguindo a classificação, tem-se os eletrólitos sólidos e os eletrólitos poliméricos géis, que destacam-se como substitutos para os eletrólitos líquidos, sendo fontes mais verdes e seguras para o armazenamento de energia. Eletrólitos poliméricos sólidos (EPS's) correspondem a uma das classificações dos eletrólitos sólidos, sendo composto por um sal dissolvido em uma matriz polimérica, portanto, complexando os íons de um sal, no qual busca-se atingir fatores como uma razoável condutividade iônica, boa estabilidade térmica, química e mecânica (TEO,2021; WU, 2024; ZHAO,2025). Em comparação com os eletrólitos líquidos, o maior problema enfrentado pelos EPS's trata-se da baixa condutividade iônica, o que compromete bastante o seu desempenho eletroquímico. Em alguns casos eles podem funcionar até mesmo como material separador ao invés de eletrólito propriamente dito, caso não tenha um contato efetivo com os eletrodos, demonstrando sua baixa condutividade iônica.

Por fim, a última categoria de eletrólitos corresponde aos eletrólitos poliméricos géis (EPG's), que consistem em uma matriz semi-sólida desenvolvida com o objetivo de combinar as vantagens oferecidas tanto pelos eletrólitos sólidos quanto pelos eletrólitos líquidos (ZHONG, 2018). Os EPG's são compostos por uma estrutura polimérica e um condutor iônico; embora essas duas fases não estejam ligadas quimicamente como nos EPS's, o polímero atua como uma rede de suporte, mantendo o portador de carga embebido em sua estrutura. Esse arranjo favorece significativamente a migração eficiente dos íons através do eletrólito (MENDHE,2023).

Devido a essas características, os EPG's têm despertado grande interesse, principalmente por oferecerem uma combinação de alta flexibilidade, segurança operacional, baixa corrosividade e por apresentarem uma estabilidade mecânica (MENDHE,2023). Tais propriedades tornam os EPG's materiais particularmente adequados para a integração em dispositivos portáteis e vestíveis, possibilitando o desenvolvimento de supercapacitores totalmente flexíveis (MENDHE,2023).

3.4 Eletrólitos Poliméricos Géis Redox-Ativos (EPGR's)

Os eletrólitos poliméricos géis redox-ativos têm ganhado relevância por serem materiais inovadores aplicados no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos, especialmente em supercapacitores flexíveis. Formados por uma matriz polimérica, um condutor iônico (como os líquidos iônicos) e espécies redox-ativas, esses eletrólitos consistem de uma estrutura semi-sólida. Esses materiais combinam a flexibilidade estrutural dos polímeros com a capacidade de condução iônica dos eletrólitos, permitindo o

desenvolvimento de sistemas energéticos altamente eficientes voltados para aplicações em componentes miniaturizados, aparelhos flexíveis e tecnologias sustentáveis de armazenamento de energia. (TIRUYE, 2015). Comparados aos eletrólitos líquidos, apresentam menor risco de vazamento e maior estabilidade estrutural, destacando-se como soluções mais sustentáveis (TIRUYE, 2015).

Uma abordagem interessante é a introdução de espécies redox-ativas nos eletrólitos de SCs, melhorando a eficiência dos eletrólitos poliméricos géis, garantindo melhores densidades de energia dos SCs preparados a partir de eletrodos de nanomateriais de carbono (FAN, 2020; HOR, 2022). Muitos compostos, como ferrocenos, quinonas e seus derivados, ou sais inorgânicos são frequentemente utilizados, permitindo um desempenho tão satisfatório quanto em relação aos eletrólitos líquidos (MENDHE, 2023). Essas moléculas redox-ativas participam de reações redox rápidas e reversíveis na interface eletrodo-eletrólito, permitindo esses dispositivos alcançarem mais altas densidades de energia mantendo a elevada densidade de potência característica dos supercapacitores (ZHONG, 2018).

Os principais componentes dos eletrólitos poliméricos géis redox-ativos incluem matrizes poliméricas, o condutor iônico e as espécies redox-ativas. Polímeros como o PVDF (polifluoreto de vinilideno) e seus derivados, como o PVDF-HFP (poli(difluoreto de vinilideno) hexafluoropropileno), oferecem suporte estrutural para esses eletrólitos, servindo de matriz para os condutores iônicos (MUCHAKAYALA, 2018; TIRUYE, 2015). Dessa forma, os polímeros são importantes para a obtenção de eletrólitos mecanicamente estáveis, e, a incorporação dos aditivos-redox ampliam a capacidade eletroquímica desses materiais através de processos redox, sendo possível obter dispositivos flexíveis com elevadas janelas eletroquímicas (JANG, 2021).

O desempenho de um eletrólito polimérico redox-ativo é determinado por suas propriedades eletroquímicas, como condutividade iônica, reversibilidade e estabilidade eletroquímica (SHAO, 2018). A alta condutividade, geralmente na ordem de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, para sistemas no estado semi-sólido, é essencial para a eficiência energética, apesar de geralmente se encontrar valores na ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ enquanto a reversibilidade garante o reaproveitamento eficaz dos pares redox ao longo dos ciclos de carga e descarga. A estabilidade eletroquímica é fundamental para a durabilidade do dispositivo, especialmente em aplicações de longo prazo.

Nos supercapacitores flexíveis, os eletrólitos poliméricos géis redox-ativos desempenham um papel importante por oferecer não apenas a flexibilidade necessária para acompanhar as deformações mecânicas desses dispositivos, como também garantem maiores

densidades de energia devido à sua natureza redox (GUAN, 2022; JANG, 2021). Isso permite que esses dispositivos sejam utilizados em tecnologias emergentes, como eletrônicos vestíveis e sensores inteligentes (DUBAL, 2018).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais Empregados

Para o preparo dos eletrodos dos SC's, foram utilizados dois diferentes nanomateriais de carbono: nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado com grupos oxigenados (*f*-MWCNT) e o óxido de grafeno reduzido a 900 °C (rGO-900). Os nanotubos de carbono foram obtidos comercialmente da Nano View, com uma pureza >95%. O óxido de grafeno reduzido foi obtido por meio de redução térmica a 900 °C em uma amostra comercial da empresa Cheap Tubes, obtendo-se um material em formato de aerogel.

Para o preparo dos eletrólitos, foi empregado o líquido iônico bis(trifluorometilsulfônio)imida de trietilsulfônio (TES-TFSI), com 99% de pureza, adquirido da Iolitec Corporation. O polímero poli(difluoreto de vinilideno) hexafluoropropileno (PVDF-HFP) com massa molar (MM) = (455,000), foi adquirido da empresa Sigma Aldrich e usado como matriz polimérica para a produção dos eletrólitos géis. Iodeto de potássio (KI), de pureza $\geq 99\%$, (Sigma-Aldrich) e a antraquinona-2-sulfonato de sódio (AQ), de pureza equivalente a $\geq 98\%$, (Sigma-Aldrich), foram empregados como moléculas redox-ativas nos eletrólitos. Dimetilformamida (DMF) de pureza $\geq 99,8\%$ obtido pela Neon, e a água destilada foram utilizadas como solvente para a dissolução dos reagentes químicos e produção das dispersões dos nanomateriais de carbono.

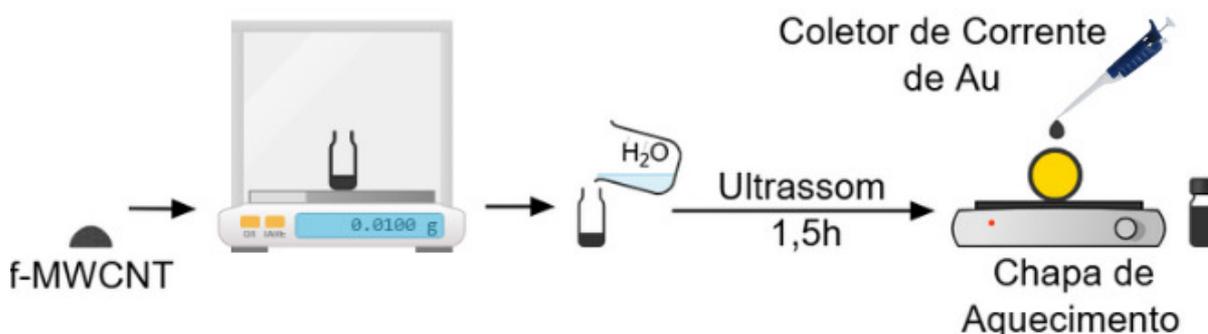
Em todas as montagens das células eletroquímicas realizadas, foram utilizados discos de ouro, com um diâmetro aproximado de 1,27 cm, como coletores de corrente. Microfibras de vidro foram utilizadas como membranas separadoras e fio de prata como pseudorreferência para as medidas realizadas.

4.2 Preparo dos Eletrodos

Os eletrodos utilizados neste trabalho foram preparados em duas formas diferentes. Para o preparo dos eletrodos de *f*-MWCNT, foi realizada a dispersão direta dos nanomateriais, que seguiram a proporção de 10,0 mg do material para 10,0 mL de água destilada, sem a adição de agentes aglutinantes, realizada em ultrassom de banho por 1,5 h. As dispersões preparadas foram gotejadas sobre coletores de corrente de ouro (Au), previamente limpos em acetona. A evaporação do solvente foi realizada em chapas de aquecimento, a uma temperatura próxima a 80 °C para uma evaporação controlada do solvente e evitar a formação de bolhas. A dispersão preparada foi gotejada no coletor de corrente até que a diferença do

valor de massa inicial para o disco de ouro utilizado fosse entre 1,0 e 1,5 mg. O procedimento de preparação, também encontra-se representado esquematicamente na Figura 4.1.

Figura 4.1: Esquema do Preparo dos eletrodos.

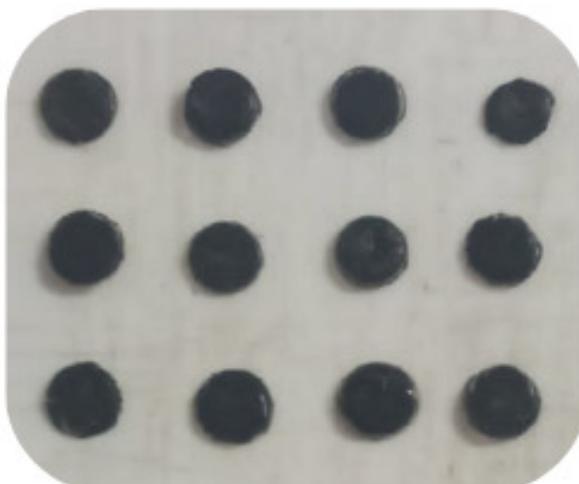


Fonte: Autoria Própria

Após atingir o valor de massa desejada, o material depositado no coletor de corrente foi deixado sobre a chapa elétrica por mais 30 minutos para garantir que todo solvente fosse evaporado. Posteriormente, os discos foram armazenados em dessecador por um tempo de aproximadamente 20 - 24 h garantindo a completa evaporação do solvente.

Por outro lado, os eletrodos de rGO-900, obtido na forma de aerogel, foram empregados como eletrodo autoportante de massa de aproximadamente a 1,0 mg. Para sua utilização, o aerogel foi cortado diretamente em formato de discos de diâmetro igual a 1,27 cm, de modo a se ajustar a geometria do coletor de corrente de ouro usado para o preparo do *f*-MWCNT. O formato dos eletrodos de rGO-900 estão representados na Figura 4.2.

Figura 4.2: Representação dos discos em aerogel do rGO-900.



Fonte: Autoria Própria

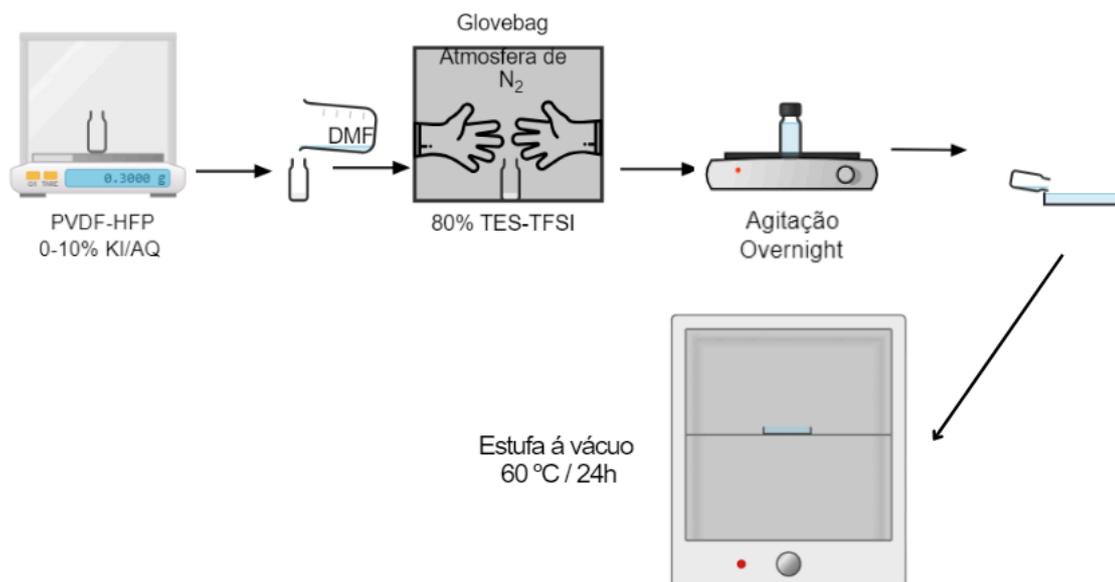
4.3 Preparo dos EPGR's

A metodologia de preparo dos eletrólitos poliméricos géis redox-ativos (EPGR's) empregados neste trabalho, seguiu os procedimentos descritos por Hor, *et.al* (2015), que descreve a incorporação do líquido iônico em 80% m m⁻¹ do eletrólitos à matriz polimérica juntamente com diferentes concentrações do aditivo-redox. Dessa forma, foram formulados dois eletrólitos poliméricos em gel com propriedades redox-ativas, utilizando o polímero PVDF-HFP como matriz, o líquido iônico TES-TFSI como meio condutor e os aditivos-redox iodeto de potássio (KI) e antraquinona-2-sulfonato de sódio (AQ). As formulações foram denominadas TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ, conforme o aditivo-redox incorporado. Para avaliar a influência da concentração redox-ativa sobre o desempenho eletroquímico, a proporção dos aditivos foi variada em 2, 4, 6, 8 e 10% m/m com relação à massa total do eletrólito. Também foi preparado uma solução contendo apenas o polímero e o líquido iônico (0% m/m) sem a presença dos aditivos-redox.

Para o preparo dos eletrólitos de TES-TFSI/KI, o PVDF-HFP (~0,15 g) foi solubilizado no solvente numa proporção de 1 g de PVDF-HFP em 10 mL de DMF em temperatura ambiente. No caso dos eletrólitos TES-TFSI/AQ, a proporção utilizada foi de 1 g de PVDF-HFP em 20 mL de DMF. A adição do líquido iônico em cada solução foi realizada em uma câmara seca com atmosfera inerte de gás nitrogênio (N₂). Uma proporção de 80% da massa total dos eletrólitos foi empregada de líquido iônico. As misturas foram mantidas sob agitação magnética por cerca de 12 horas, à temperatura ambiente, para garantir a completa solubilização das espécies envolvidas e homogeneização do sistema.

O método de aplicação das soluções variou conforme a finalidade. Para a obtenção dos filmes poliméricos, volumes maiores das soluções foram vertidos sobre placas de Petri e submetidos à estufa a vácuo a 60 °C por 24 horas, promovendo a evaporação controlada do solvente e a formação de filmes. Este procedimento está ilustrado na Figura 4.3.

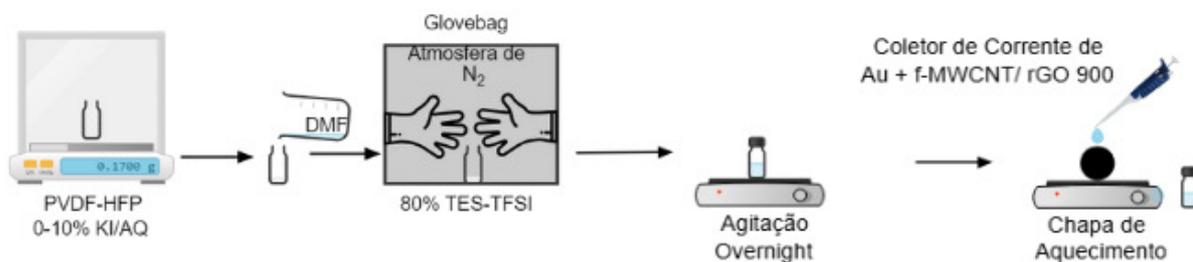
Figura 4.3: Esquema do Preparo dos filmes dos EPGR's.



Fonte: Autoria Própria

Já para a realização das caracterizações eletroquímicas, as soluções dos eletrólitos foram gotejadas diretamente sobre o coletor de corrente de ouro (Au) contendo o material de eletrodo (*f*-MWCNT) ou sob os eletrodos em formato aerogel de rGO-900, com posterior evaporação do solvente em chapa de aquecimento. Essa aplicação direta permitiu a formação *in situ* da interface eletrodo-eletrólito, otimizando a adesão e garantindo o contato elétrico adequado. Após a evaporação do solvente, o material foi então deixado no dessecador por um período de 20-24h antes das caracterizações eletroquímicas. O esquema geral deste processo encontra-se representado na Figura 4.4.

Figura 4.4: Esquema do Preparo dos EPGR's para as análises eletroquímicas.



Fonte: Autoria Própria

4.4 Técnicas de Caracterização

4.4.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos através do equipamento IRPrestige-21, Shimadzu, com acessórios FTIR por transformada de Fourier em uma região de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} em modo ATR.

Essa caracterização foi empregada obtendo-se os espectros para o PVDF-HFP, *f*-MWCNT, rGO-900 e para os filmes (0, 2, 4, ,6 ,8 e 10)% m/m de TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ.

4.4.2 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica dos materiais foi realizada em uma termobalança TGA Q5000 da marca TA Instruments. As amostras foram pesadas (de 2,0 - 8,0 mg) em um cadinho de platina e foram aquecidas da temperatura ambiente até 700 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} em um fluxo de 25 mL min^{-1} de ar sintético.

Foram obtidos termogramas para as amostras de *f*-MWCNT, rGO-900 e para os filmes (0, 2, 4, ,6, 8 e 10)% m m^{-1} de TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ.

4.4.3 Espectroscopia Raman

As caracterizações por espectroscopia Raman foram realizadas à temperatura ambiente, na linha de laser 514 nm, grade de 1500 linhas cm^{-1} e tempo de integração de 10 s.

Foram obtidos espectros para as amostras de *f*-MWCNT e rGO-900.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas dos materiais de carbono foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando o microscópio eletrônico Quanta FEG 3D FEI. Dispersões dos nanomateriais em solventes adequados foram gotejadas sobre uma placa de silício e secas. Não foi realizada nenhuma cobertura das amostras com metal.

Foram obtidos as imagens de microscopia eletrônica de varredura apenas para a amostra de *f*-MWCNT.

4.4.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram obtidas utilizando o potenciostato/galvanostato Biologic SP200/SP300 e no potenciostato multicanal CS310X.

Para obter a condutividade dos filmes de eletrólito polimérico, foi utilizado uma célula de dois eletrodos. Os filmes preparados foram cortados com o auxílio de um cortador de diâmetro 1,27 cm e posicionados entre os dois eletrodos bloqueantes de aço inox. A faixa de frequência utilizada na medida foi entre 1 MHz e 0,01 Hz, sob 0 V e amplitude de perturbação de 10 mV. O líquido iônico também foi analisado nesta técnica com o auxílio de um anel de teflon (3 mm de espessura) para controlar a quantidade de amostra e evitar o vazamento da mesma, posicionado entre os dois eletrodos bloqueantes de aço inox, e analisados nas mesmas condições. Para o cálculo da condutividade dos EPGs foi empregada a Equação 4.1.

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (Eq. 4.1)$$

Em que σ é a condutividade dos filmes, L a espessura dos filmes, obtida por meio de um micrômetro digital, realizando a medição em 5 diferentes posições dos filmes, R a resistência dos filmes obtidos através da primeira interseção da curva de impedância com o eixo real (Z) no diagrama de Nyquist e A a área dos filmes, determinada pelo diâmetro do cortador.

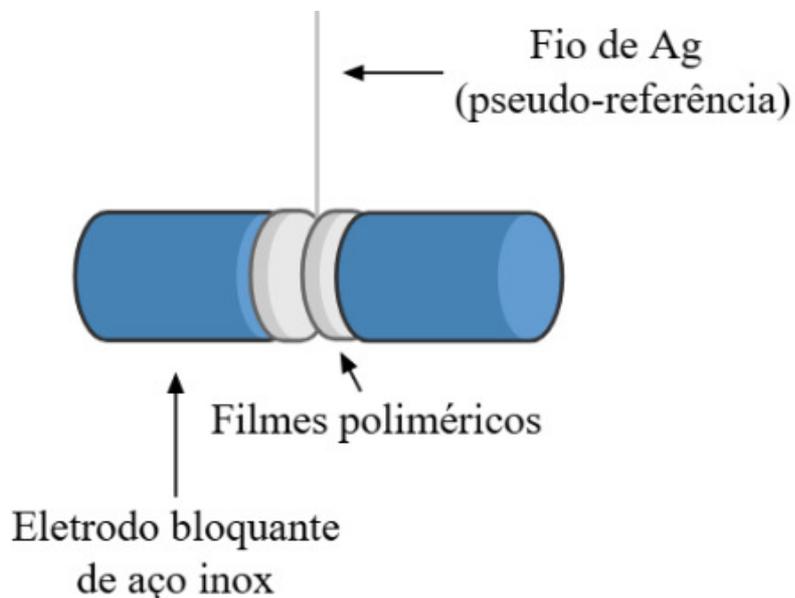
4.4.6 Medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL)

A janela de estabilidade eletroquímica do líquidos iônico TES-TFSI e dos filmes de EPGs foram analisadas por VVL em uma célula de três eletrodos com velocidade de varredura de 5 mV/s a 25 °C utilizando o potenciostato multicanal CS310X. Para isso, o LI foi colocado entre dois eletrodos bloqueantes de aço inox de área 0,27 cm² com o auxílio de um anel de teflon (3 mm de espessura) para controlar a quantidade de amostra e evitar o vazamento da mesma. Um fio de prata foi inserido na amostra como pseudorreferência.

As varreduras anódicas e catódicas foram realizadas separadamente em diferentes amostras do mesmo LI a partir do potencial de circuito aberto (OCP). No caso dos filmes, eles foram cortados em uma forma circular de 0,27 cm² de área e colocados entre os eletrodos bloqueantes juntamente com o fio de prata (Ag) como pseudorreferência, da forma como

descrito acima para o LI. A Figura 4.5 mostra um desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nas medidas de VVL.

Figura 4.5: Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nas medidas de VVL



Fonte: Autoria Própria

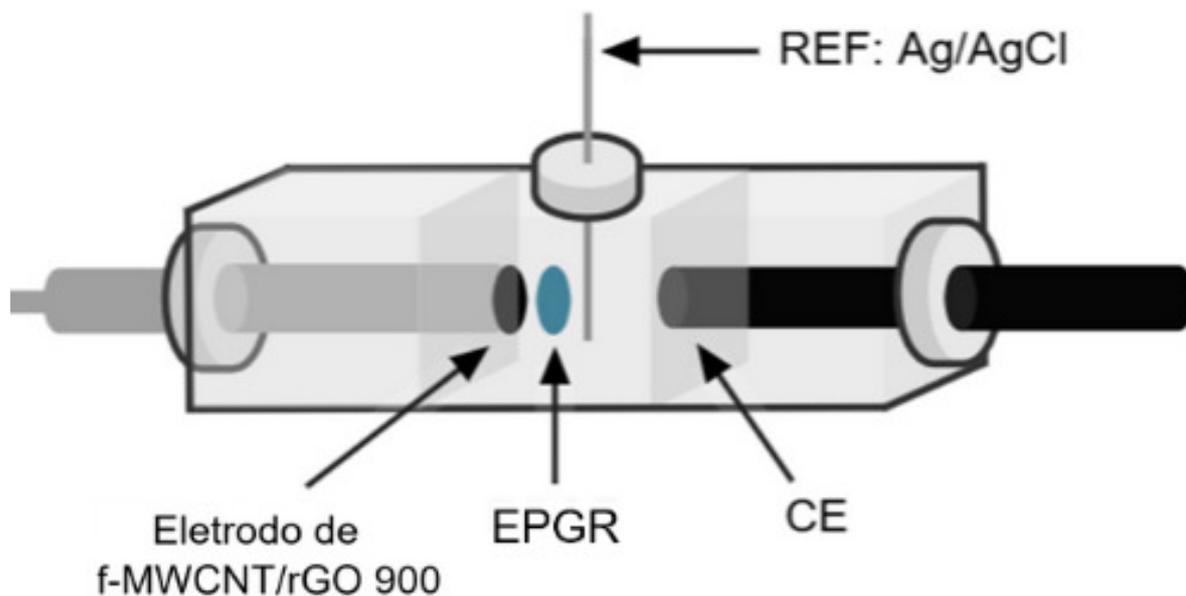
As medidas de VVL para o líquido iônico, procedeu da mesma forma representada no Figura 4.5, contudo, com o anel de teflon no lugar dos filmes poliméricos.

4.5 Preparação e Caracterização das Células Eletroquímicas

4.5.1 Montagem da Célula de 3 Eletrodos

As análises eletroquímicas foram realizadas utilizando células capacitivas montadas na configuração de três eletrodos, conforme ilustração apresentada na Figura 4.6, com o objetivo de avaliar o desempenho eletroquímico dos EPGR's preparados.

Figura 4.6: Desenho esquemático da célula de três eletrodos



Fonte: Autoria Própria

Os eletrólitos das formulações TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ (descritos na Seção 4.3) foram cuidadosamente gotejados sobre eletrodos compostos por f-MWCNT ou rGO-900, previamente depositados sobre coletores de corrente de ouro (conforme Seção 4.2). Esse procedimento permitiu a formação *in situ* da interface eletrodo/eletrólito sobre o disco de ouro, configurando no formato representado na Figura 4.7. Após o gotejamento dos eletrólitos e a evaporação do solvente, deu-se início às medidas eletroquímicas. Cada célula foi composta por: um eletrodo de trabalho (f-MWCNT ou rGO-900), um contra eletrodo de grafite, uma pseudoreferência de prata (Ag) e as microfibras de vidro embebidas com o líquido iônico foram utilizadas como membranas separadoras entre os eletrodos e a referência.

Figura 4.7: Eletrodos de f-MWCNT gotejados com o EPGR de TES-TFSI/KI



Fonte: Autoria Própria

As células foram caracterizadas utilizando as técnicas de voltametria cíclica (VC), carga e descarga galvanostática (CDG) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), empregando-se o potenciostato/galvanostato Biologic SP200/SP300 e o potenciostato multicanal CS310X.

4.5.1.1 Medida de Voltametria Cíclica (VC)

As medidas de voltametria cíclica nas células de três eletrodos para os diferentes sistemas estudados foram realizadas nas velocidades de varredura de 75, 50, 25, 10 e 5 mV s⁻¹. As células contendo o eletrólito TES-TFSI/KI foram estudadas na faixa de janela de potencial de -1,0V a 1,5 V. As células contendo eletrólito TES-TFSI/AQ foram caracterizadas na janela de -2,2V a 0,5V.

4.5.1.2 Medida de Carga e Descarga Galvanostática (CDG)

As medidas de carga e descarga galvanostática em três eletrodos foram realizadas nas densidades de corrente de 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 1,50 A g⁻¹, em relação à massa ativa do nanomaterial de carbono depositava no coletor de corrente. As janelas de potencial foram as mesmas utilizadas para as voltametrias cíclicas descritas no item 4.5.1.1.

4.5.1.3 Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

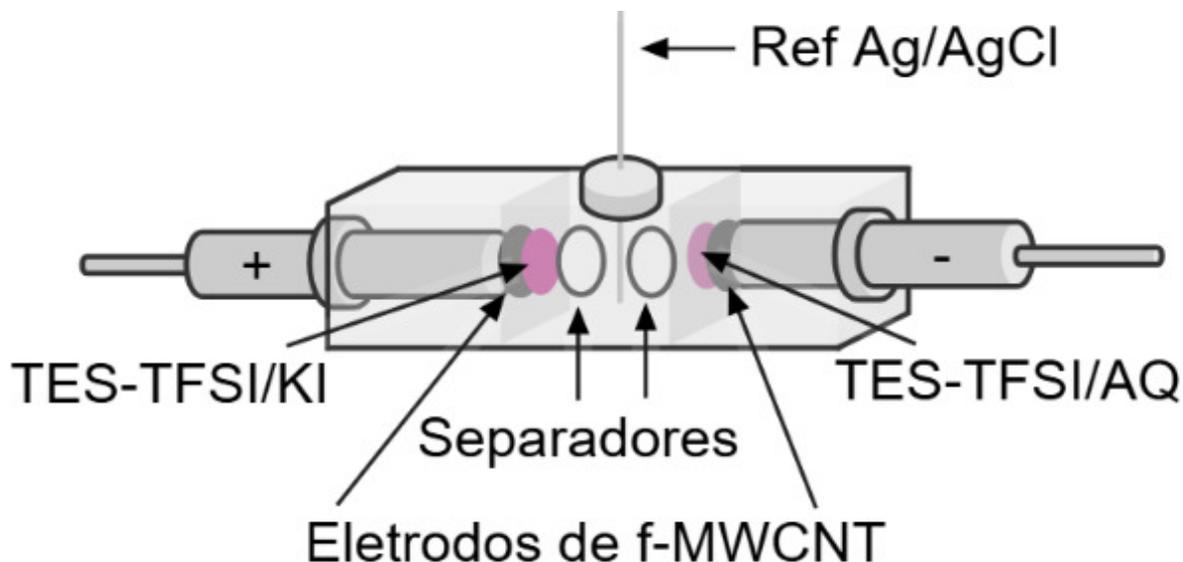
As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em três eletrodos foram realizadas na faixa de frequências entre 200kHz e 0,01Hz, a 0V de voltagem e amplitude de perturbação de 10 mV.

4.5.2 Montagem da Célula Completa

Com os resultados obtidos nos testes na configuração de célula de três eletrodos foi preparado um supercapacitor birredox, contendo dois eletrodos de *f*-MWCNT, uma vez que este material de carbono apresentou a melhor performance na configuração de célula de três eletrodos para os dois eletrólitos. No eletrodo negativo foi utilizado o eletrólito de TES-TFSI/AQ e o TES-TFSI/KI foi utilizado no eletrodo positivo. Novamente, duas membranas de fibra de vidro embebidas no TES-TFSI foram utilizadas como separador, e um

fio de prata foi utilizado como pseudoreferência. A Figura 4.8 apresenta uma representação esquemática do capacitor simétrico birredox estudado.

Figura 4.8: Desenho esquemático da célula completa.



Fonte: Autoria Própria

A caracterização eletroquímica dos supercapacitores foi realizada por voltametria cíclica (VC), e carga e descarga galvanostática (CDG) utilizando o potenciostato/galvanostato Biologic SP200/SP300.

4.5.2.1 Medida de Voltametria Cíclica (VC)

As medidas de voltametria cíclica nas células completas para os dois diferentes eletrólitos foram realizadas nas velocidades de varredura de 100, 75, 50, 25, 10 e 5 mV s^{-1} . As medidas foram realizadas numa janela de potencial de 0,0V a 2,5 V.

4.5.2.2 Medida de Carga e Descarga Galvanostática (CDG)

As medidas de carga e descarga galvanostática nas células completas foram realizadas na janela de 0V a 2,5V, nas densidades de corrente de 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 1,50 A g^{-1} , em relação à massa ativa do nanomaterial de carbono depositava no coletor de corrente. Durante a medida de carga e descarga galvanostática foram registrados os potenciais elétricos do comportamento dos dois eletrólitos como eletrodos positivos e negativos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Nanomateriais de Carbono

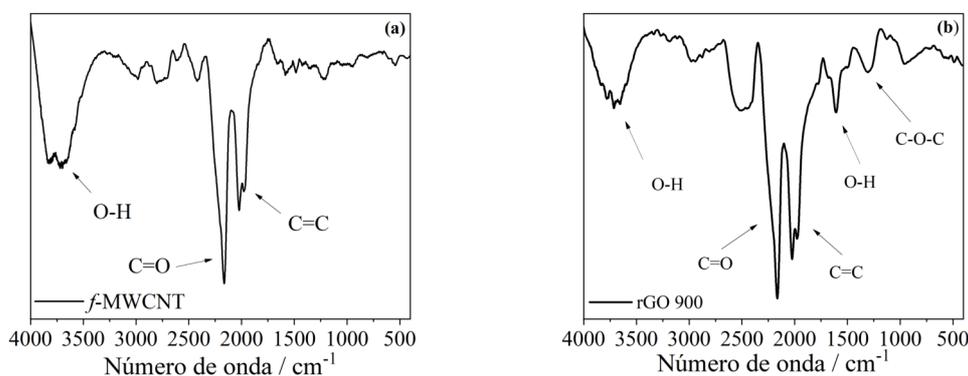
Os nanomateriais de carbono utilizados neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica, espectroscopia Raman e por microscopia eletrônica de varredura.

Todas as caracterizações realizadas tiveram como objetivo principal avaliar as propriedades dos materiais utilizados como eletrodos nas células eletroquímicas, de modo a compreender seu desempenho e adequação para aplicação em supercapacitores eletroquímicos.

5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho consiste numa técnica que permite, de forma qualitativa, identificar os diferentes grupos funcionais presentes nas estruturas dos nanomateriais, indicando as modificações resultantes do processo de oxidação. A Figura 5.1 apresenta os espectros de absorção no IV para a amostra de *f*-MWCNT e rGO-900.

Figura 5.1: Espectros de IV das amostras de (a) nanotubos de carbono funcionalizados e (b) óxido de grafeno reduzido termicamente a 900 °C .



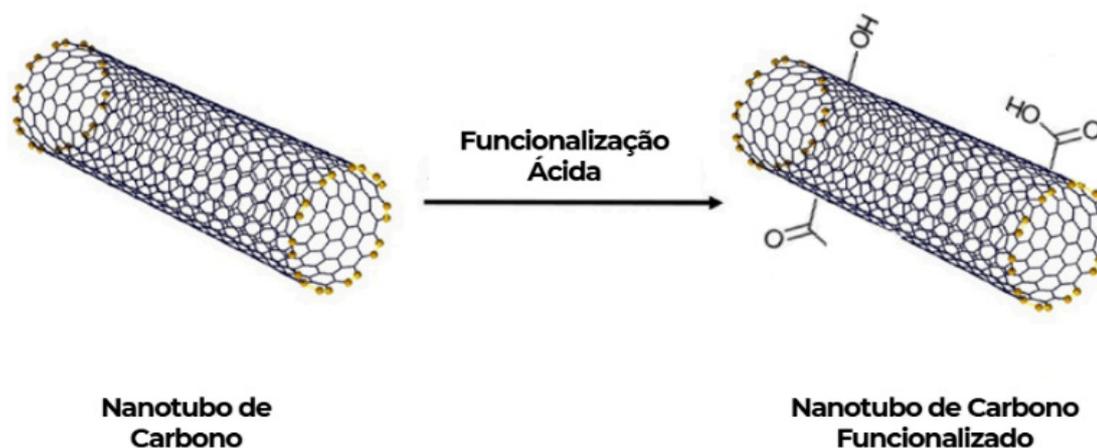
Fonte: Autoria Própria

Analisando o espectro na região do infravermelho para a amostra de *f*-MWCNT (Figura 5.1a), é possível perceber o aparecimento de sinais característicos de grupos oxigenados, evidenciando a introdução de grupos funcionais oxigenados na estrutura dos

nanotubos. Tais sinais, originados das modificações nas paredes do material, estão de acordo com dados reportados na literatura (GO, 2012; SARAVAN, 2018; HASSANLOUEI, 2023).

Esses grupos estão presentes nos nanotubos devido ao processo de funcionalização ácida, no qual o nanotubo de carbono é dispersado em uma solução de um ácido fortemente oxidante concentrado (CASTRO, 2017; JUN, 2018). Nesse processo são gerados uma variedade de grupos funcionais oxigenados nas paredes dos nanotubos, como o grupo funcional dos ácidos carboxílicos, devido a oxidação causada pelo ácido (CASTRO, 2017; JUN, 2018). A representação esquemática deste processo é demonstrada na Figura 5.2, apresentando um nanotubo funcionalizado com diferentes grupos oxigenados.

Figura 5.2: Figura esquemática para a funcionalização ácida de nanotubos de carbono.



Fonte: Adaptada de (JUN, 2018)

A banda larga observada na região de 3738 cm^{-1} no espectro pode ser atribuída ao estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ de hidroxila presentes em álcoois, fenóis ou ácido carboxílicos. Esse sinal apresenta uma bifurcação que pode estar associada ao estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ devido a presença das moléculas de água adsorvidas no nanomaterial, visto que o mesmo não passou por um processo de secagem antes de ser realizada a análise.

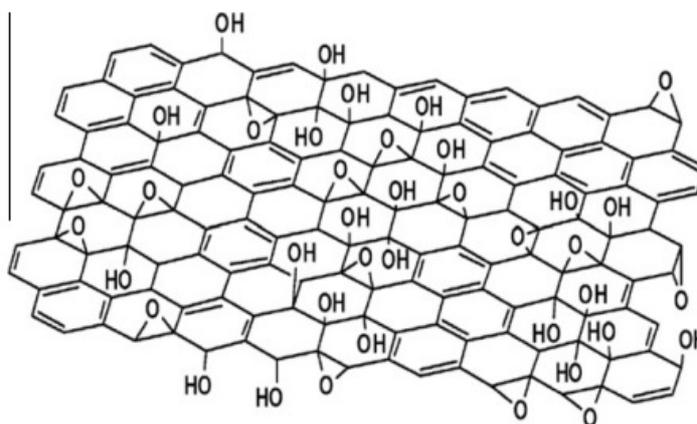
O sinal presente em 2167 cm^{-1} é característico do estiramento $\nu_{\text{C=O}}$ de grupos carbonila de cetonas e ácidos carboxílicos presentes nas paredes do *f*-MWCNT. Também é possível detectar uma banda expressiva na região de 1988 cm^{-1} que pode estar relacionado ao estiramento $\nu_{\text{C=C}}$ de ligações presentes ao longo da estrutura dos nanotubos de carbono. A presença dos sinais referentes aos grupos oxigenados é um indicativo de que o processo de funcionalização ácida ocorreu de forma satisfatória, modificando a estrutura das paredes do nanotubo.

É primordial destacar que, ao se funcionalizar um nanotubo, o grupo funcional gerado leva a criação de uma série de defeitos na parede do material, diminuindo a condutividade elétrica do mesmo, uma vez que os grupos funcionais substituem as ligações π conjugadas entre os carbonos sp^2 presentes no nanotubo, por ligações de carbonos sp^3 e os grupos funcionais. Contudo, as funcionalizações são importantes para garantirem uma maior dispersibilidade do material em vários solventes polares, como o caso da água, empregada neste trabalho.

A análise do espectro de infravermelho para a amostra de rGO-900 (Figura 5.1b) também demonstra a presença dos sinais característicos atribuídos aos grupos oxigenados, coerentes com as modificações estruturais realizadas após o processo de redução do óxido de grafeno reportadas na literatura (AHMAD, 2019; DAS, 2020).

De maneira semelhante ao observado para o *f*-MWCNT, o rGO-900 também apresenta uma quantidade expressiva de grupos funcionais oxigenados em sua estrutura. A obtenção do óxido de grafeno reduzido, rGO, envolve, inicialmente, a oxidação do grafite mineral a óxido de grafite, por meio de um tratamento oxidativo, e então esse material é esfoliado em meio aquoso originando o óxido de grafeno, que é posteriormente reduzido, obtendo-se o rGO com o intuito de restaurar parte da estrutura conjugada original do material (BETANCUR, 2018; PEI, 2012). Durante o processo de redução, ocorre a remoção de parte dos grupos oxigenados introduzidos na fase oxidativa, porém, devido a elevada concentração desses grupos, conforme demonstrado na Figura 5.3, uma fração significativa ainda permanece na estrutura do material mesmo após a redução.

Figura 5.3: Figura esquemática da representação da estrutura do óxido de grafeno.



Fonte: (PEI, 2012)

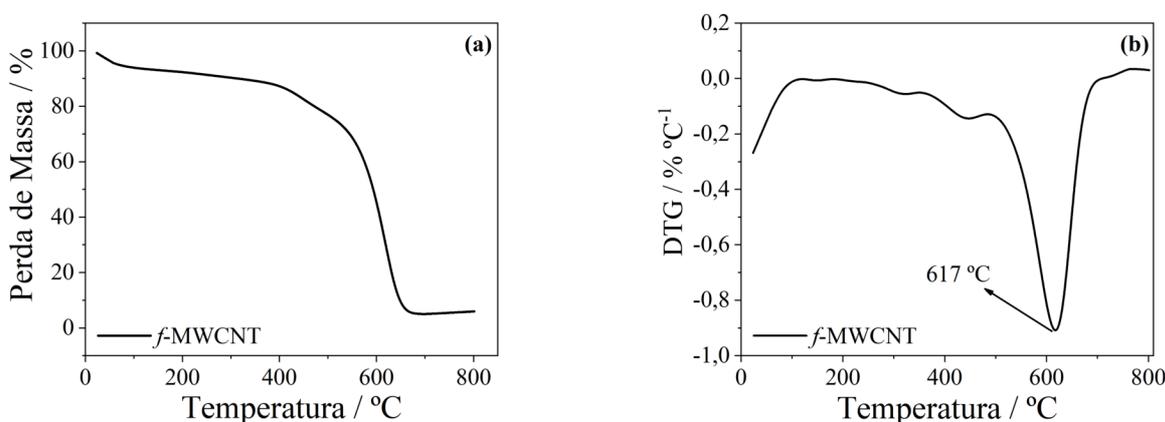
Na região de 3698 cm^{-1} , no espectro, observa-se uma banda larga atribuída ao modo de estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ típicos de álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos. Esse sinal também pode estar associado ao estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ das moléculas de água que podem estar adsorvidas na estrutura do nanomaterial, visto que o mesmo também não passou por um processo de secagem antes de ser realizada a análise.

Em 2189 cm^{-1} , é possível observar uma banda característica associada ao estiramento $\nu_{\text{C=O}}$ de carbonilas, derivadas de cetonas ou grupos carboxílicos. Também é possível perceber uma outra banda expressiva, observada em 1999 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento $\nu_{\text{C=C}}$, relativas às conjugações presentes na estrutura do nanomaterial. Outros sinais também presentes na literatura, como as deformações $\delta_{\text{O-H}}$ e o estiramento $\nu_{\text{C-O-C}}$, também podem ser observados em 1609 cm^{-1} e 1315 cm^{-1} , respectivamente.

5.1.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica consiste num método muito importante para a determinação da estabilidade térmica dos materiais em estudo, além de também identificar a pureza deste. As curvas TG e DTG para as amostras de f-MWCNT podem ser visualizadas na Figura 5.4.

Figura 5.4: Curvas de (a) TG e (b) DTG para as amostras de f-MWCNT sob a atmosfera de ar sintético nos intervalos de de 20 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.



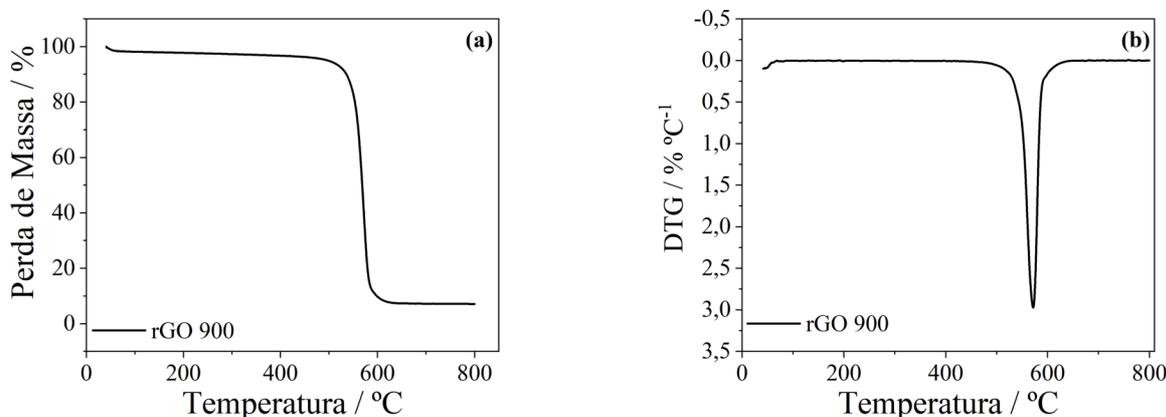
Fonte: Autoria Própria

Pela análise dos gráficos de TG e DTG é possível perceber uma perda de massa principal (95%) que ocorre entre as temperaturas de 410 e $670\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa perda resultou num

resíduo final de 5% em massa, que pode estar relacionado com a presença de óxidos metálicos oriundos de catalisadores utilizados durante o processo de síntese do material (TRIGUEIRO, 2007). Apesar de apresentar uma alta pureza (>90%), esse resultado apresenta uma não conformidade com a pureza apresentada pelo fabricante, ao qual informa ser maior que 95%.

A pequena perda de massa inicial (5%), que ocorre em temperaturas abaixo de 100 °C, pode estar relacionado com a saída de moléculas de água adsorvidas no material ou também de moléculas de solvente utilizados no processo de síntese do material (NTIM, 2012). Após a primeira perda de massa, observa-se uma segunda etapa de decomposição, com uma redução adicional de aproximadamente 11% entre as temperaturas de 100 e 400 °C a qual é evidenciada no gráfico de DTG por pequenas oscilações na curva. Este evento térmico é decorrente da decomposição dos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície dos nanotubos observados nos espectros de IV (NTIM, 2012). As curvas TG e DTG para as amostras de rGO-900 podem ser visualizadas na Figura 5.5.

Figura 5.5: Curvas de (a) TG e (b) DTG para as amostras de rGO-900 sob a atmosfera de ar sintético nos intervalos de de 20 a 800 °C.



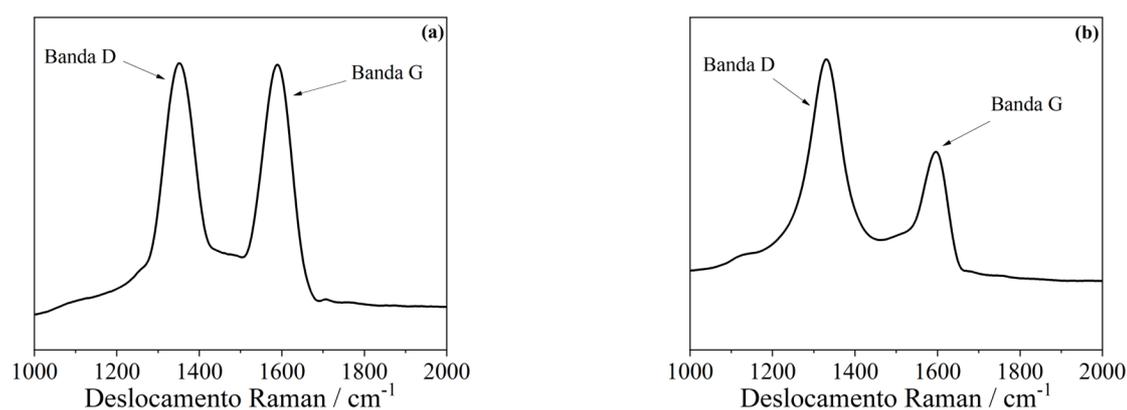
Fonte: Autoria Própria

Para o rGO-900, apresenta uma pequena perda inicial (2%) em temperaturas abaixo de 100 °C, que pode ser atribuída à saída de moléculas de água adsorvidas no material ou também devida à evaporação de resíduos de solvente provenientes do processo de síntese. A perda de massa principal (93%) ocorre entre as temperaturas de 480 a 630 °C, com um resíduo final de 7% em massa, que também pode estar relacionado à presença de óxidos metálicos oriundos de catalisadores utilizados durante o processo de síntese do material.

5.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma importante técnica que permite avaliar a estrutura dos nanomateriais de carbono, pois permite identificar as bandas D, relacionadas aos defeitos estruturais e as imperfeições na rede de carbono sp^3 , estando relacionada com os processos de funcionalização dos nanomateriais, e as bandas G, relacionadas às vibrações do modo E_{2g} , das estruturas hexagonais de carbonos sp^2 , ordenados na estrutura gráfica desses materiais (DOBRZAŃSKA-DANIKIEWICZ, 2017; KARTHIK, 2017; PEI, 2012). A Figura 5.6 apresenta o espectro de Raman para as amostras dos nanomateriais empregados como material de eletrodo..

Figura 5.6: Espectros Raman para o (a) *f*-MWCNT e (b) rGO-900.



Fonte: Autoria Própria

O espectro Raman para a amostra de *f*-MWCNT (Figura 5.6a) evidencia as duas bandas características, centradas em 1352 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, às bandas D e G. A presença definida de ambas as bandas confirma a natureza estrutural gráfica da amostra esperada para um nanomaterial de carbono, indicando, pela intensa banda D, deformações estruturais causadas pela introdução de grupos funcionais. Esses resultados corroboram com os resultados observados na literatura, indicando as modificações estruturais esperadas no material após os ácidos tratamentos realizados (CASTRO, 2017; DOBRZAŃSKA-DANIKIEWICZ, 2017; KARTHIK, 2017).

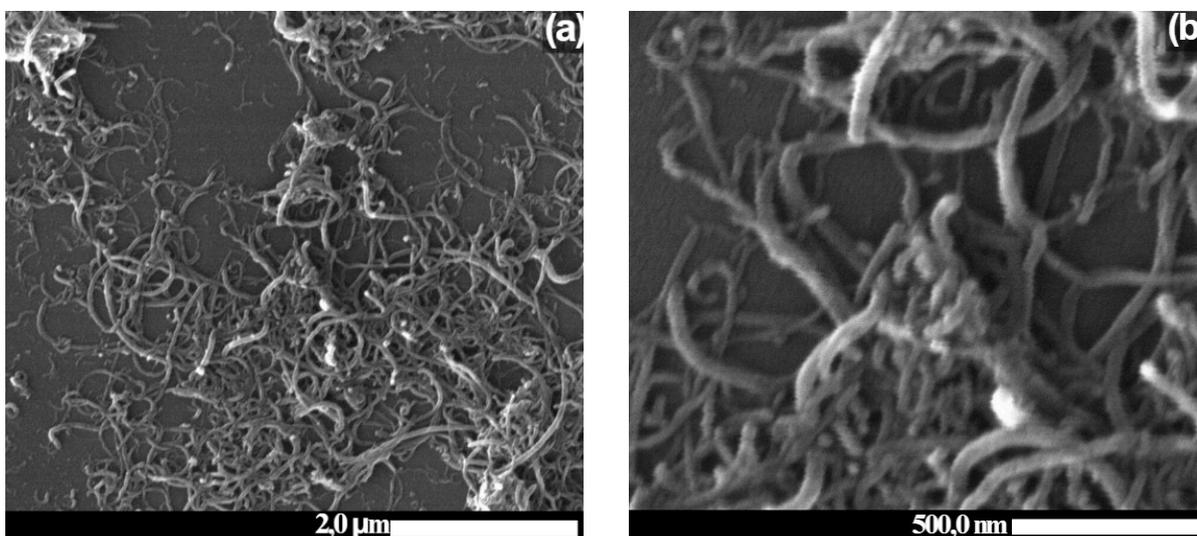
As duas bandas características dos nanomateriais de carbono são claramente observadas no espectro Raman da amostra rGO-900: a banda D, centrada em 1330 cm^{-1} , e a banda G, em 1596 cm^{-1} . A presença dessas bandas confirma a natureza gráfica da estrutura,

mesmo após o processo de redução. A intensa banda D indica a presença de defeitos na rede cristalina de átomos de carbono, os quais são atribuídos aos danos estruturais provocados durante a oxidação do grafite mineral utilizado como precursor. Esses defeitos persistem mesmo após a redução térmica, refletindo a estrutura parcialmente desordenada do nanomaterial. Esses resultados estão de acordo com os dados observados na literatura, que descrevem as imperfeições estruturais mesmo após os diferentes processos de redução aplicados no óxido de grafeno, refletindo as alterações características observados nas estruturas desses materiais (BETANCUR, 2018; PEI, 2012).

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para analisar a morfologia e a análise da superfície dos materiais. As imagens para a amostra de *f*-MWCNT podem ser visualizadas na Figura 5.7.

Figura 5.7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do *f*-MWCNT com uma escala de ampliação de (a) $2\ \mu\text{m}$ e (b) $500\ \text{nm}$.



Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

As micrografias mostram estruturas tubulares alongadas e entrelaçadas entre si, uma característica comum prevista para os *f*-MWCNT (JUN, 2018). É possível notar que as superfícies desse material apresentam um aspecto rugoso, diferente do aspecto liso de nanotubos não funcionalizados observados na literatura (JUN, 2018). Isso se deve ao fato dos

f-MWCNT apresentarem os grupos oxigenados, causando um defeito na parede desses materiais (JUN, 2018).

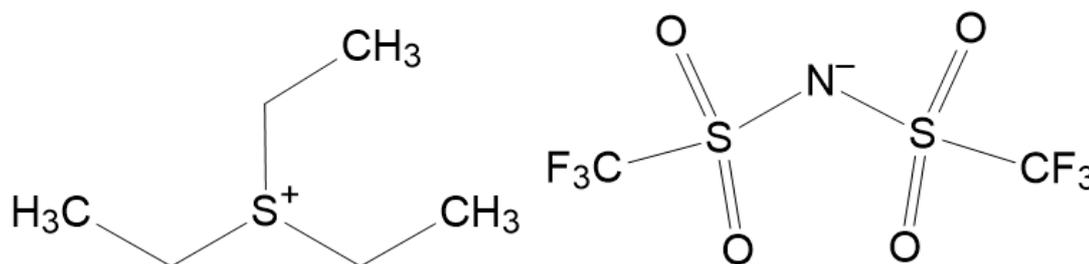
A Figura 5.7b demonstra uma diferença comparada a morfologia dos nanotubos não funcionalizados observados na literatura, relacionado ao comprimento dos tubos, em que, é possível perceber um certo encurtamento dos mesmos, indicando que o processo de funcionalização ácida não preservou totalmente a integridade estrutural da amostra bruta, indicando que a funcionalização pode ter ocorrida não somente na superfície deste nanomaterial (JUN, 2018).

O resultado obtido pela microscopia está de acordo com os dados da literatura, que relata modificações na morfologia dos nanotubos de carbono, como o aumento da rugosidade e o encurtamento dos tubos, como consequência da presença dos grupos oxigenados decorrentes da oxidação ocorrida na funcionalização ácida.

5.2 Caracterização do Líquido Iônico

Com o objetivo de compreender as propriedades do LI bis(trifluorometilssulfonil)imida de trietilsulfônio, empregado como precursor nos EPGR's, foram realizadas caracterizações eletroquímicas deste material, como a medição da condutividade iônica e da janela de estabilidade eletroquímica. A Figura 5.8 apresenta a estrutura molecular do líquido iônico TES-TFSI, utilizado neste trabalho.

Figura 5.8: Estrutura do bis(trifluorometilssulfonil)imida de trietilsulfônio (TES-TFSI).



Fonte: Autoria Própria

A caracterização eletroquímica do LI é essencial uma vez que parâmetros fundamentais do supercapacitor, como a condutividade e a estabilidade eletroquímica (janela de potencial aplicável do dispositivo), estão diretamente relacionados às propriedades desse componente. Tais características impactam significativamente a performance dos EPGR's e,

consequentemente, do supercapacitor desenvolvido neste trabalho. Portanto, conhecer essas características do LI constitui de uma análise prévia importante para dar sequência às medidas eletroquímicas principais.

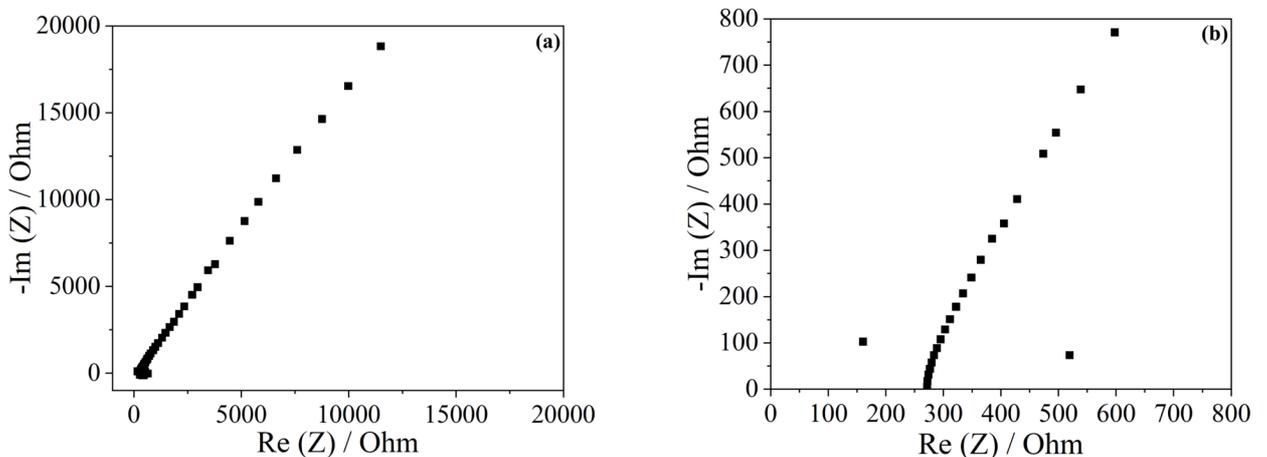
5.2.1 Condutividade

A determinação da condutividade iônica representa uma medida importante para se determinar a capacidade do LI em conduzir íons sem a presença de outros aditivos em sua estrutura. Sua determinação é importante para prever o desempenho do líquido iônico para o desenvolvimento dos eletrólitos, visto que a medida é inversamente proporcional à resistência interna apresentada pelo material, conforme representado pela Equação 4.1 retomada abaixo, além da viscosidade e da mobilidade dos íons.

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

A condutividade iônica (σ) do LI foi determinada empregando-se uma célula com eletrodos bloqueantes de aço inox, e calculada por meio da medida da resistência iônica (R) deste material através da espectroscopia de impedância eletroquímica. A espessura (L) e a área dos filmes também foram medidas conforme mencionado na seção 4.4.5. A Figura 5.9 apresenta o diagrama de Nyquist obtido para essa medida.

Figura 5.9: Diagrama de Nyquist obtido para o TES-TFSI (a) para a análise completa e (b) ampliado em altas frequências.



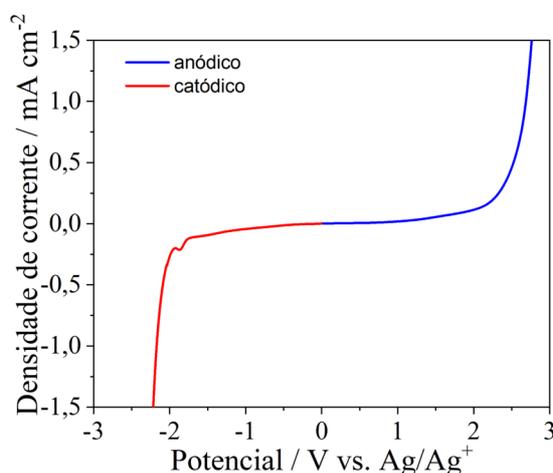
Fonte: Autoria Própria

A partir da análise do diagrama de Nyquist obtido pela espectroscopia de impedância eletroquímica, Figura 5.9a, foi possível determinar a resistência do LI, cujo valor foi estimado em $271,3\Omega$. Com base nas dimensões geométricas da célula empregada e na resistência medida, a condutividade iônica calculada foi de $5,98 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C . Embora esse valor seja consideravelmente inferior às condutividades iônicas observadas para os eletrólitos líquidos comuns (aquosos e orgânicos), geralmente assumindo valores entre $0,10$ e $0,90 \text{ S cm}^{-1}$ (25°C), ela se encontra dentro do esperado para os valores reportados na literatura para líquidos iônicos sem aditivos, os quais apresentam valores na ordem de 10^{-4} a $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C (GALIŃSKI, 2006). Essa diferença entre os valores de condutividade pode ser atribuída principalmente à elevada viscosidade e ao tamanho dos íons que compõem o LI. Dessa forma, os resultados obtidos para o TES-TFSI encontram-se dentro do comportamento esperado para esse tipo de eletrólito, sendo ideal para sua adequação em EPGR's.

5.2.2 Medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL)

A janela de estabilidade eletroquímica do LI foi estudada por medidas de voltametria de varredura linear. A estabilidade eletroquímica consiste no valor de potencial aplicado que o material pode suportar sem sofrer reações de degradação induzida pelo potencial. Como o desempenho de um dispositivo de armazenamento de energia é influenciado pela janela de operação aplicada, maiores valores obtidos para a janela de estabilidade dos eletrólitos consiste em um melhor desempenho eletroquímico para o supercapacitor. As curvas de VVL para o LI podem ser observadas na Figura 5.10.

Figura 5.10: Voltamograma de varredura linear para o TES-TFSI.



A janela de estabilidade do TES-TFSI pode ser determinada com base nos limites de alcançados para a corrente anódica e catódica, definidos com relação a uma referência, que, neste trabalho, empregou-se a prata (Ag). Para a caracterização da estabilidade do LI, considerou-se como critério de tolerância (corrente de *cut-off*) uma densidade de corrente de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ como uma medida de segurança para a estabilidade do LI. Com base nesse critério, o potencial de degradação catódico obtido foi de $-1,6 \text{ V}$ e o potencial anódico foi de $1,9 \text{ V}$, resultando em uma ampla janela de potencial eletroquímico de aproximadamente $3,5 \text{ V}$. Essa ampla faixa de operação é esperada para líquidos iônicos, sendo ideal para a aplicação em supercapacitores.

5.3 Filmes dos Eletrólitos Poliméricos Géis Redox-Ativos

Todos os EPGR's empregados neste trabalho, TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ, com concentrações variando de 2, 4, 6, 8 e 10% m m^{-1} com relação aos respectivos aditivos-redox, além do EPG contendo apenas o polímero e o líquido iônico (também denominado de 0% m m^{-1}) foram produzidos na forma de filmes independentes, mecanicamente estáveis, para o estudo de suas propriedades. A Figura 5.11 apresenta um exemplo de filme produzido em que é possível observar sua estabilidade mecânica .

Figura 5.11: Imagem do filme de EPGR produzido.



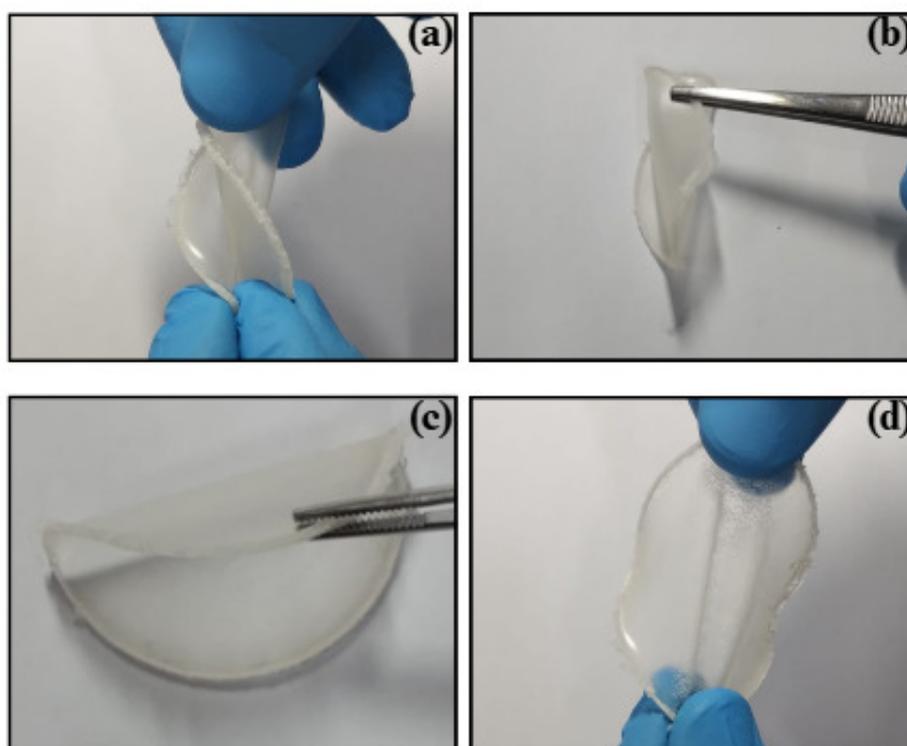
Fonte: Autoria Própria

Todos os filmes foram caracterizados por análise termogravimétrica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Ensaios de condutividade foram realizados por espectroscopia de impedância eletroquímica a fim de determinar as melhores concentrações

do aditivo-redox, para cada eletrólito, que apresentasse a maior condutividade iônica à temperatura ambiente. Definindo-se as melhores concentrações, fez-se o estudo da estabilidade eletroquímica a partir das medidas de voltametria de varredura linear.

Simples testes mecânicos foram realizados, apresentados na Figura 5.12, para verificar a estabilidade mecânica e flexibilidade dos filmes produzidos, o que ilustra o comportamento mecânico dos EPGR's produzidos sendo submetidos a diferentes tipos de deformações mecânicas. Observou-se que os filmes mantêm sua integridade estrutural sob tais deformações, podendo ser facilmente manipulados sem se romper, indicando a flexibilidade dos mesmos.

Figura 5.12: EPGR produzido sendo submetido a deformações mecânicas como (a) torção, (b) dobramento, (c) flexão e (d) alongamento.



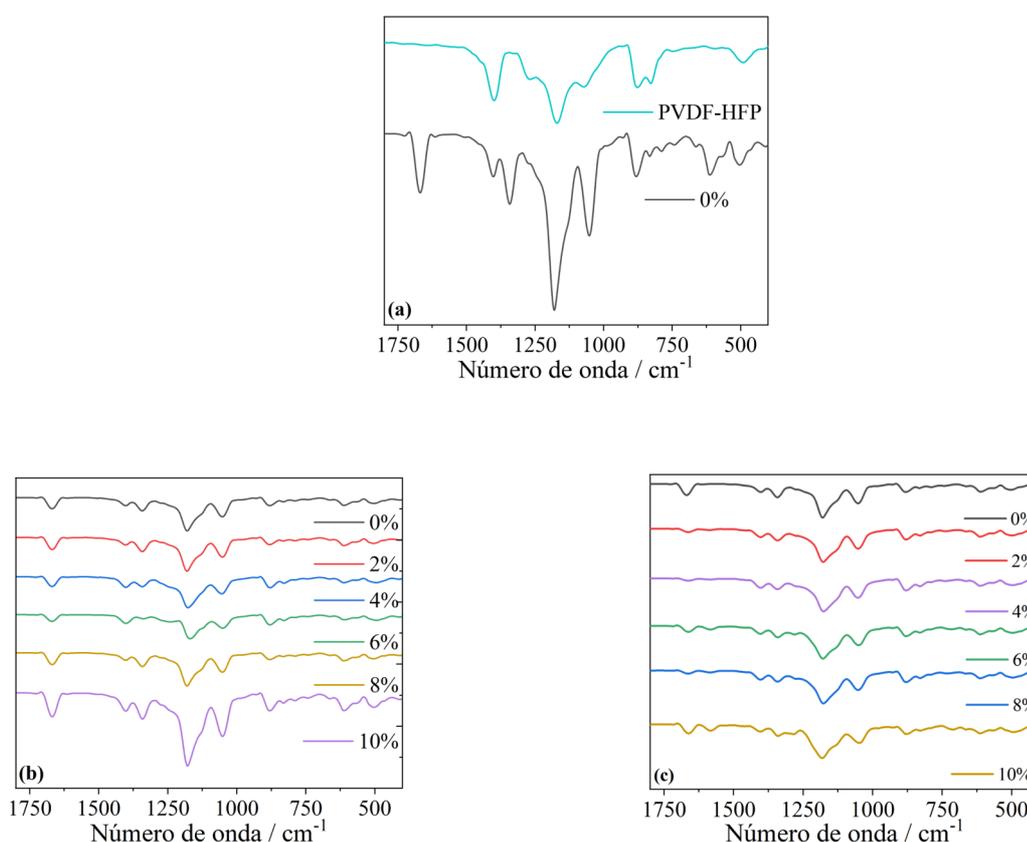
Fonte: A autoria Própria

Os EPGR's demonstraram uma boa capacidade de recuperação elástica, retornando a sua forma original após cada uma das tensões aplicadas. Portanto, esses resultados confirmam a natureza flexível e a resistência mecânica dos EPGR's, sendo características desejáveis para aplicações em dispositivos eletroquímicos flexíveis.

5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

Os EPGR's foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho para determinar a influência do aumento da concentração dos aditivos-redox nos eletrólitos, e verificar possíveis interações do líquido iônico e dos aditivos-redox com o polímero puro. A Figura 5.13 apresenta os espectros de IV observados para todos os filmes produzidos e para o polímero puro registrados na região ativa dos materiais, de 400 a 1800 cm^{-1} .

Figura 5.13: Espectros de IV entre (a) o polímero puro (PVDF-HFP) e o EPG (0%) (b) os eletrólitos TES-TFSI/KI e (c) os eletrólitos TES-TFSI/AQ.

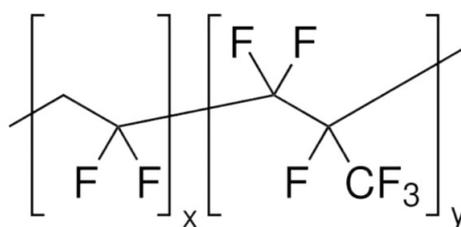


Fonte: Autoria Própria

Pela análise da Figura 5.13a é possível perceber os sinais esperados para a estrutura do PVDF-HFP (Figura 5.14) e uma diferença nos sinais do polímero puro com relação a amostra contendo apenas o TES-TFSI e PVDF-HFP (0%). O sinal em 827 cm^{-1} , relacionado a características cristalinas do PVDF-HFP desapareceu (SIM, 2011). Houve um deslocamento significativo no sinal de 1395 cm^{-1} para 1672 cm^{-1} (relacionado com a vibração de flexão fora

do plano da cadeia polimérica de CH₂) (SIM, 2011). Um alongamento da banda de 1182 cm⁻¹ (relacionados com o estiramento assimétrico do ν_{C-F_2}) pode ser observado, que pode estar relacionado com a interação íon-dipolo entre os polímero e as espécies do LI (SIM, 2011; JAMOSSI, 2024). Além do surgimento das bandas em 614 cm⁻¹ (estiramento ν_{S-N}), 1056 cm⁻¹ (estiramento assimétrico ν_{S-N-S}) e 1335 cm⁻¹ (estiramento assimétrico $\nu_{O=S=O}$) que estão relacionados com o líquido iônico. Tais modificações nos sinais apresentados pelo IV dessas duas amostras sugerem uma alteração na estrutura do PVDF-HFP atribuída com a interação entre o polímero e o TES-TFSI, resultado da formação do filme polimérico do EPG (HOR, 2022).

Figura 5.14: Estrutura do poli(difluoreto de vinilideno) hexafluoropropileno (PVDF-HFP).

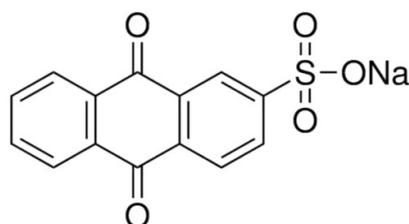


Fonte: Autoria Própria

A Figura 5.13b demonstra a variação dos sinais entre os filmes produzidos de TES-TFSI/KI em diferentes concentrações do aditivo-redox. É possível perceber que a adição do KI não afeta as características do EPG com relação a sua absorção na região do infravermelho.

Por fim, a Figura 5.13c demonstra a variação dos sinais entre os filmes produzidos de TES-TFSI/AQ em diferentes concentrações do aditivo-redox, em que é possível perceber a adição da AQ não afeta as características do EPG, exceto pelo aparecimento das banda em 1584 cm⁻¹, relacionado com o estiramento $\nu_{C=O}$ observado na estrutura da antraquinona-2-sulfonato de sódio, representada no Figura 5.15 (HERNÁNDEZ, 2017).

Figura 5.15: Estrutura da antraquinona-2-sulfonato de sódio (AQ).

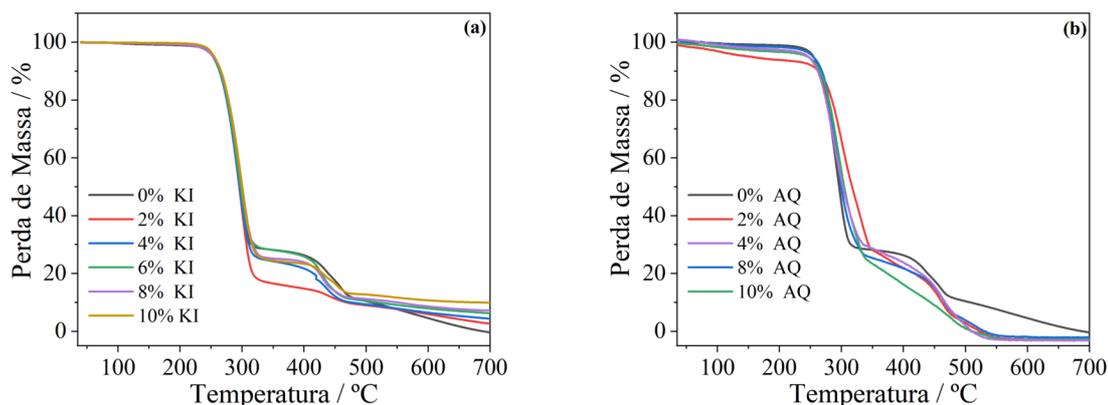


Fonte: Autoria Própria

5.3.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 5.16 apresenta as curvas de perda de massa em função da temperatura obtidas por análise termogravimétrica para os EPGR's produzidos.

Figura 5.16: Curvas de TG para todos os EPGR's produzidos de (a) TES-TFSI/KI e (b) TES-TFSI/AQ sob a atmosfera de ar sintético nos intervalos de de 20 a 800 °C.



Fonte: Autoria Própria

Observa-se, para todas as amostras representadas na Figura 5.16a, um perfil térmico caracterizado por três etapas principais de degradação. A primeira etapa ocorre entre 236 °C e 325 °C, e corresponde provavelmente ao início da degradação térmica do TES-TFSI, o LI utilizado no sistema. Isso pode ser observado visto que os EPGR's foram produzidos utilizando-se 80% em massa do LI, e essa perda representa grande parte da massa do EPGR, que, ao atingir a temperatura de 469 °C (final da 2ª etapa), coincide com o valor de 80% da massa empregada. A amostra de 2% de KI apresenta um comportamento diferente dos demais, possivelmente indicando uma menor estabilidade térmica da mesma. Então, ao atingir valores próximos a 469 °C as curvas tendem a se estabilizar com relação às perdas relacionadas ao LI e os processos de degradação do polímero passam a acontecer progressivamente. As pequenas diferenças observadas nas massas residuais entre as amostras representam a quantidade de KI empregado em cada EPGR, que não é volatilizado durante o aquecimento. Também é possível observar que a adição de KI não compromete a estabilidade térmica do EPGR, alcançando a faixa de 236 °C para todas as amostras.

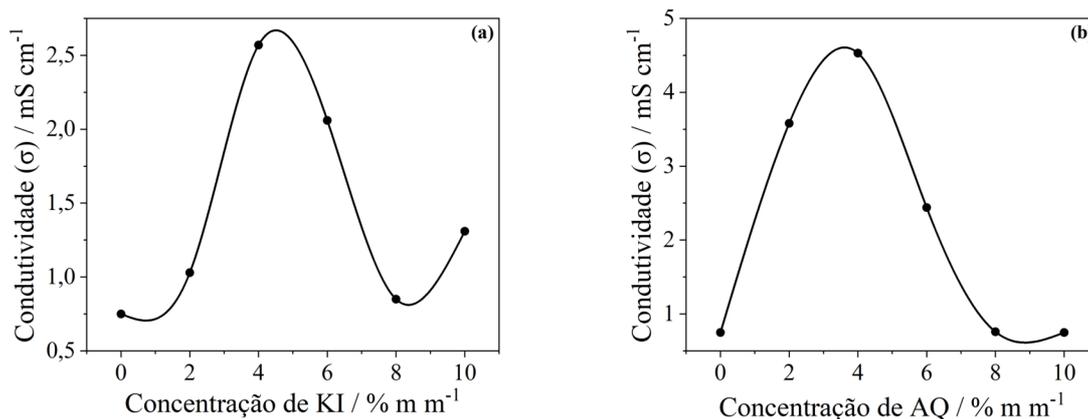
Para a Figura 5.16b, o EPGR de TES-TFSI/AQ, também exibe três etapas principais de perda de massa, com comportamento semelhante ao observado para o TES-TFSI/KI. A

primeira etapa também ocorrendo entre 236 °C e 325 °C, representada por uma perda inicial das moléculas do LI. Contudo, diferentemente ao observado para o EPGR anterior, o sistema com a AQ compromete a estabilidade térmica do EPGR em temperaturas acima de 350 °C para a maioria dos filmes. É importante notar que o filme para o sistema de 10% AQ tem perdas significativas em menores temperaturas, indicando que em concentrações mais altas do aditivo-redox causa uma instabilidade no sistema.

5.3.3 Condutividade

As propriedades elétricas dos EPGR's foram primeiramente estudadas pela determinação da condutividade iônica de cada filme. A condutividade iônica consiste num fator de grande importância para a análise do desempenho do eletrólito, visto que, quanto maior o valor da condutividade apresentada pelo eletrólito, menor será a resistência oferecida pelo mesmo garantindo melhores resultados para o desempenho eletroquímico do supercapacitor.

Figura 5.17: Condutividade iônica dos EPGR's com a variação das concentrações das espécies redox ativas à temperatura ambiente para os eletrólitos de (a) TES-TFSI/KI e (b) TES-TFSI/AQ.



Fonte: Autoria Própria

É possível perceber que a variação da condutividade iônica em relação a concentração de aditivo-redox para os dois EPGR's apresentou comportamento bastante similar, aumentando gradualmente até a concentração de 4% m m^{-1} , atingindo seu valor máximo de condutividade, seguido por uma diminuição no seu valor. A condutividade iônica para o EPG

sem nenhum aditivo-redox foi de $0,75 \text{ mS cm}^{-1}$, já para o EPGR de TES-TFSI/KI ela alcançou um valor máximo de $2,57 \text{ mS cm}^{-1}$ e de $4,53 \text{ mS cm}^{-1}$ para o TES-TFSI/AQ. Tais resultados indicam que os aditivos-redox empregados na composição de $4\% \text{ m m}^{-1}$ melhoram os resultados de condutividade obtidos para o líquido iônico puro.

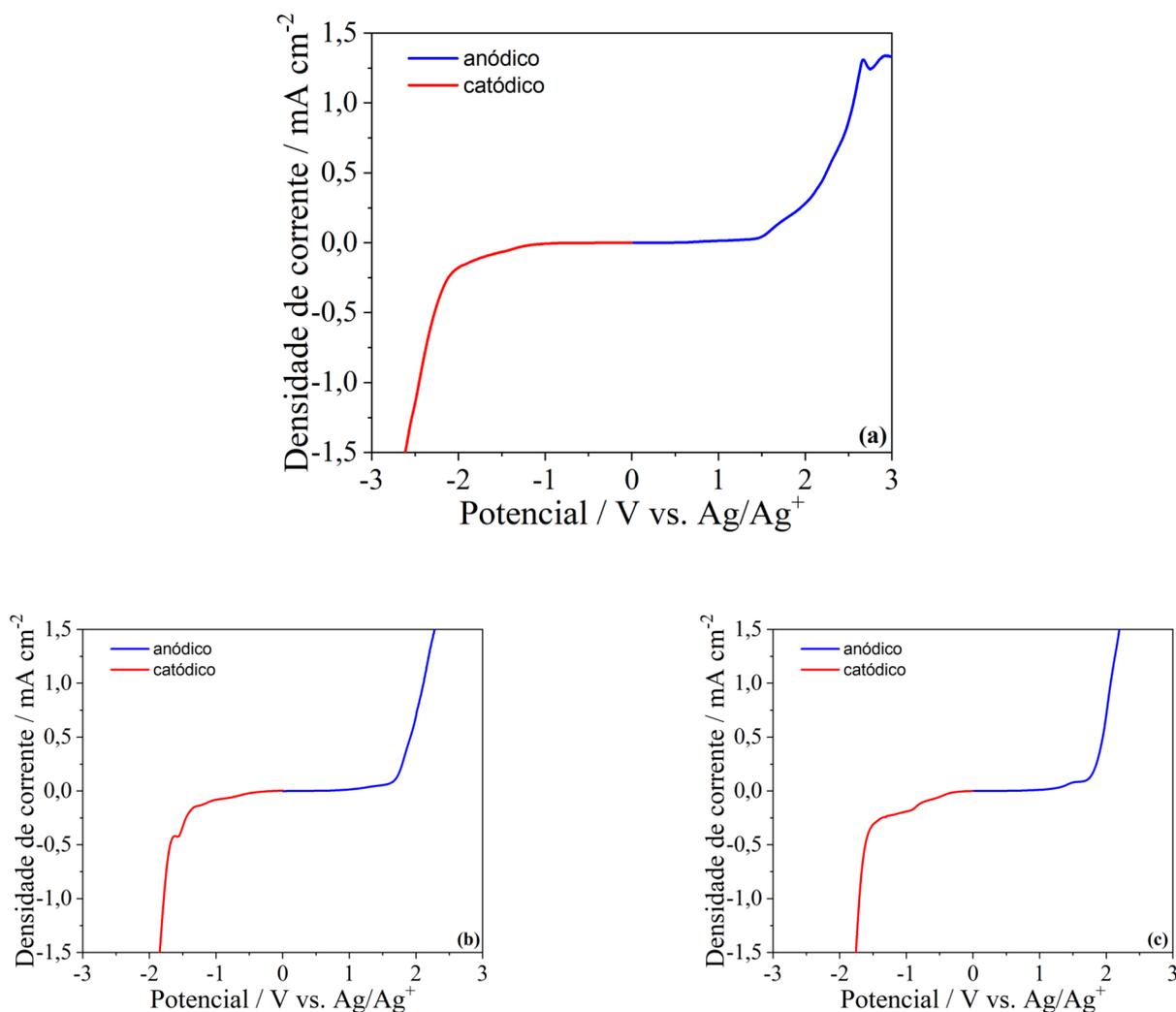
Para o eletrólito TES-TFSI/KI, o sal de iodeto de KI é dissociado no meio, originando íons potássio (K^+) e iodeto (I^-) que atuam como portadores de carga promovendo um aumento da condutividade iônica do sistema. Para o eletrólito TES-TFSI/AQ, os portadores de carga consistem dos íons sódio (Na^+) e da antraquinona-2-sulfonato ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{SO}_3^-$). Apesar dos portadores de carga causarem um aumento inicial na condutividade iônica dos eletrólitos ao elevar essa concentração de sal para acima de $4\% \text{ m m}^{-1}$, a quantidade de íons no meio se torna tão alta que limita a mobilidade dos íons livres no eletrólito devido a formação de pares iônicos, dificultando o transporte de carga e levando a um aumento da resistência do sistema com consequente queda nos valores de condutividade iônica (YADAV, 2020). A formação dos pares iônicos também pode ser inferida por meio da inspeção visual dos filmes produzidos, visto que o aumento da concentração dos aditivos resultou no aparecimentos de pontos brancos, no caso dos sistemas de TES-TFSI/KI, ou pontos amarelos, para os sistemas de TES-TFSI/AQ, na estrutura dos EPGR's.

Dentre as amostras produzidas, os EPGR's que apresentaram os maiores valores de condutividade iônica foram aqueles contendo $4\% \text{ m m}^{-1}$ dos respectivos aditivos-redox (KI e AQ). Considerando um desempenho superior dos EPGR's nessa concentração em termos da condutividade iônica, tais composições foram selecionadas para dar continuidade às caracterizações eletroquímicas e, posteriormente, dar seguimento para a montagem do supercapacitor birredox, ou seja, um supercapacitor que apresenta dois eletrólitos com diferentes espécies redox-ativas.

5.3.4 Medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL)

A janela de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos foi estudada por medidas de voltametria de varredura linear. As curvas de VVL para os eletrólitos com e sem as espécies redox-ativas de KI e AQ podem ser conferidas na Figura 5.18.

Figura 5.18: Voltamograma de varredura linear para o (a) EPG, (b) EPGR de TES-TFSI/KI contendo 4% m m⁻¹ do aditivo e (c) EPGR de TES-TFSI/AQ contendo 4% m m⁻¹ do aditivo.



Fonte: Autoria Própria

A janela de estabilidade de cada filme foi determinada da mesma forma que realizada no item 5.2.2, determinada com base nos limites de alcançados para a corrente anódica e catódica em cada casa. A corrente de *cut-off* usada para essa determinação continuou se tratando da densidade de corrente de 0,1 mA cm⁻² como uma medida de segurança para a estabilidade dos filmes. Com base nesse critério, os potenciais de degradação catódico e anódicos podem ser visualizados na Tabela 5.1 juntamente com o intervalo de estabilidade total de cada filme.

Tabela 5.1: Intervalo de estabilidade eletroquímica dos filmes produzidos estabelecido a uma densidade de corrente limite de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$.

| Filme Polimérico | $E_{\text{catódico}}$ (V) | $E_{\text{anódico}}$ (V) | Estabilidade total (V) |
|-------------------------|---|--|-------------------------------|
| TES-TFSI | -1,6 | 1,9 | 3,5 |
| EPG | -1,7 | 1,6 | 3,3 |
| TES-TFSI/KI | -1,1 | 1,7 | 2,8 |
| TES-TFSI/AQ | -0,8 | 1,7 | 2,5 |

Fonte: Autoria Própria

Os dados apresentados na Tabela 5.1 indicam que todas as amostras estudadas apresentaram uma redução na janela de estabilidade eletroquímica analisada em comparação ao resultado obtido para o TES-TFSI puro, cuja estabilidade descrita em tópicos anteriores foi de aproximadamente 3,5 V. Observa-se que a formação do EPG não afeta muito em sua janela de estabilidade, visto que o resultado obtido foi próximo para a amostra pura. Contudo, a incorporação dos aditivos dos aditivos-redox promove uma diminuição dessa janela, o que pode estar associado a estabilidade eletroquímica das espécies adicionadas quanto a características cinéticas do eletrólito, que promove sua degradação mais facilmente. É possível notar que os eletrólitos de TES-TFSI/AQ apresentaram valores inferiores de estabilidade em relação ao TES-TFSI/KI, o que pode estar relacionado ao maior tamanho das espécies da antraquinona, que pode facilitar processos de degradação do EPGR. Esses resultados demonstram que, apesar dos ganhos em condutividade, os aditivos-redox influenciam a janela de estabilidade eletroquímica do sistema.

5.4 Medidas Eletroquímicas em Células de três eletrodos

A célula de três eletrodos consiste num sistema em que o material estudado é disposto em apenas um eletrodo, chamado de eletrodo de trabalho, e o segundo eletrodo, denominado contraeletrodo, tem como principal função fechar o circuito elétrico permitindo que a corrente flua entre ele e o eletrodo de trabalho, enquanto a diferença de potencial é controlada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Essa configuração é importante para extrair informações individuais do comportamento eletroquímico de cada material produzido antes

de sua aplicação em supercapacitor contendo dois diferentes materiais de eletrodo que contribuem para o funcionamento da célula.

Os eletrólitos redox-ativos TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ foram individualmente caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica, testes de carga e descarga galvanostática e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, empregando uma configuração eletroquímica de três eletrodos. Para essas análises, os materiais de *f*-MWCNT e rGO-900 foram utilizados como eletrodos de trabalho.

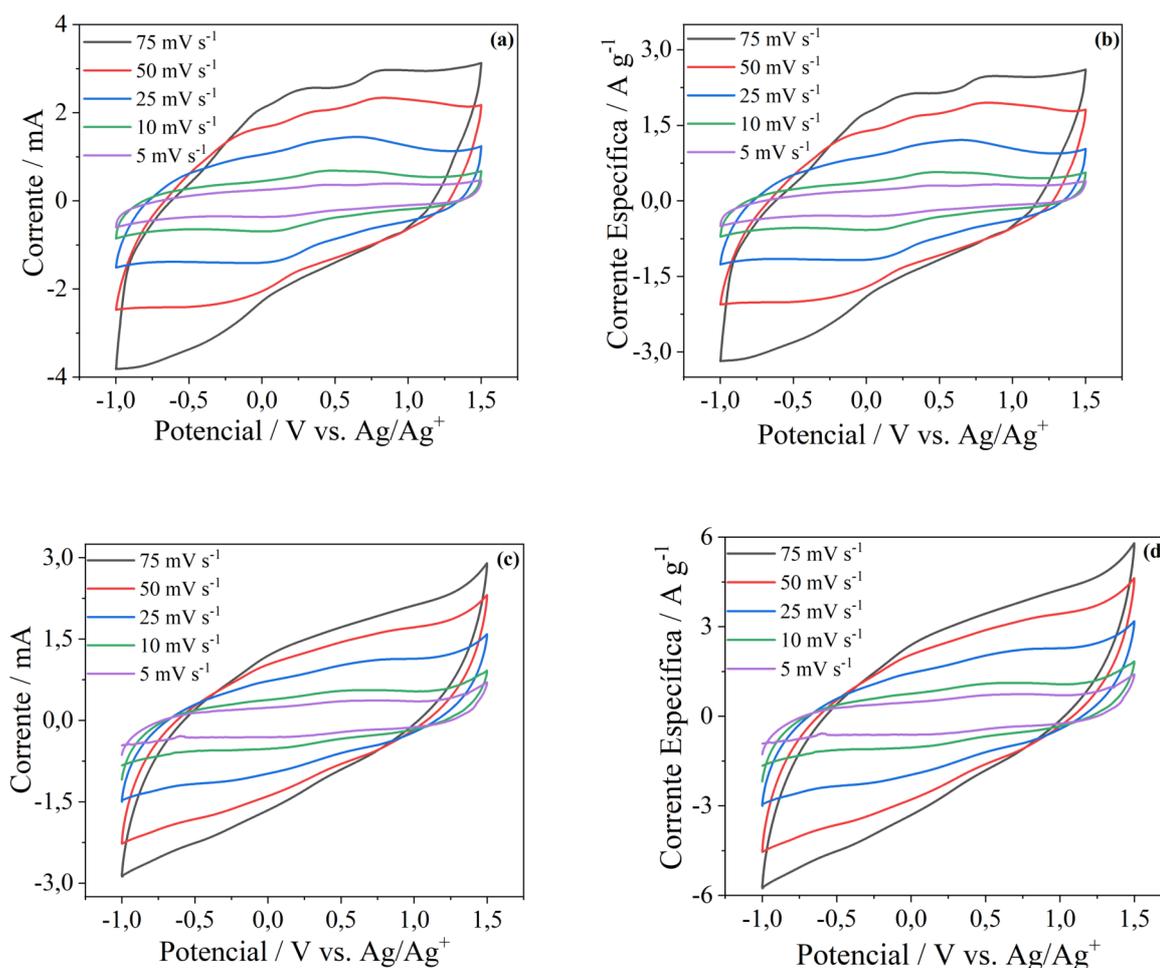
Essas caracterizações foram realizadas com o objetivo de investigar as propriedades eletroquímicas de cada sistema eletrodo/eletrólito de forma separada, e, assim, selecionar as melhores condições para aplicá-los na montagem de um supercapacitor birredox, utilizando o melhor par eletrodo-eletrólito em cada sistema estudado. Dessa forma, o supercapacitor birredox será construído utilizando as configurações dos eletrólitos TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ, com o nanomaterial de carbono que apresentar o desempenho eletroquímico mais promissor em cada um.

5.4.1 Medidas para o Eletrólito 4% m/m TES-TFSI/KI

5.4.1.1 Medida de Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica amplamente empregada na eletroquímica para a caracterização de materiais ativos empregados em dispositivos de armazenamento de energia. Consiste na aplicação de um potencial na célula eletroquímica, a partir de um potenciostato, com a medida da corrente gerada pela célula a partir da transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito (ELGRISHI, 2018). Com isso, a técnica gera um gráfico da corrente que passa pela célula eletroquímica versus o potencial aplicado pelo potenciostato, conhecido como voltamograma cíclico, que fornece informações sobre os processos de oxidação e redução das espécies envolvidas no sistema. A voltametria cíclica também pode ser empregada para observar a reversibilidade desses processos eletroquímicos através da análise das intensidades das correntes de pico anódica e catódica e pela separação entre os picos anódico e catódico (ELGRISHI, 2018). Portanto, quanto mais próxima for a intensidade dos picos e mais próximos eles estiverem com relação ao potencial, mais reversível é o sistema eletroquímico. Sendo assim, a voltametria cíclica é uma técnica importante para verificar o comportamento dos eletrólitos produzidos. A Figuras 5.19 apresenta os voltamogramas para as células de TES-TFSI/KI empregando os diferentes nanomateriais de carbono.

Figura 5.19: Voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura para células eletroquímicas em configuração de três eletrodos, utilizando eletrólitos contendo 4% m m⁻¹ de TES-TFSI/KI. Nos painéis (a) e (b), são mostrados, respectivamente, o voltamograma do eletrodo contendo *f*-MWCNT e o correspondente gráfico normalizado pela massa de material ativo. Já nos painéis (c) e (d), apresentam-se os voltamogramas obtidos para o eletrodo com rGO-900, também com e sem normalização pela massa ativa.



Fonte: Autoria Própria

A partir dos dados reportados na literatura, além dos resultados obtidos pela VVL (5.3.4), optou-se por utilizar um intervalo de potencial entre -1,0 e 1,5 V ($\Delta 2,5V$), para a faixa de potencial aplicado no TES-TFSI/KI (PEREIRA, 2018).

Os voltamogramas da célula de três eletrodos para os sistemas com o eletrólito de TES-TFSI/KI apresentam um formato quase retangular, esperado para supercapacitores devido a formação da dupla camada elétrica, contudo, também é possível notar um comportamento redox, caracterizado pela presença dos picos de oxidação e redução, indicando um comportamento pseudocapacitivo das células.

Pode-se observar que, para os dois sistemas, houve a presença dos picos catódicos e anódicos, relacionados com as reações de oxidação e redução do iodeto. Esses picos aparecem em potenciais próximos entre si e com pequenas variações em suas intensidades, sendo um indicativo de uma boa reversibilidade do sistema. Ademais, é importante ressaltar que o valor limitado de corrente obtido para os sistemas, deve-se às altas resistências características do uso de um eletrólito polimérico em gel (ORTEGA, 2016).

Os picos identificados nos voltamogramas correspondem a reações redox reversíveis do íon iodeto (I^-), que envolvem a transferência de dois elétrons. Esses processos são característicos de sistemas contendo iodeto em solução e contribuem para o comportamento pseudocapacitivo observado. As reações eletroquímicas mais representativas que descrevem esse mecanismo estão apresentadas nas Equações 5.1, 5.2 e 5.3, sendo fundamentais para a compreensão da dinâmica redox no eletrólito utilizado (YADAV, 2020).



Essas reações podem estar envolvidas num único pico nos voltamogramas apresentados, e, portanto, pode ser difícil determinar o potencial exato em que cada uma ocorre. A resistência proporcionada pelos EPGR's também é outro fator que dificulta a identificação clara de cada pico. Portanto, o potencial médio entre os picos para cada sistema contendo o eletrólito 4% m/m TES-TFSI/KI foi de 0,28V (eletrodo de *f*-MWCNT) e 0,36V (eletrodo de rGO-900) usando como base a velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. As Figuras 5.19b e 5.19d apresentam os voltamogramas normalizados pela massa ativa empregada dos materiais em cada sistema.

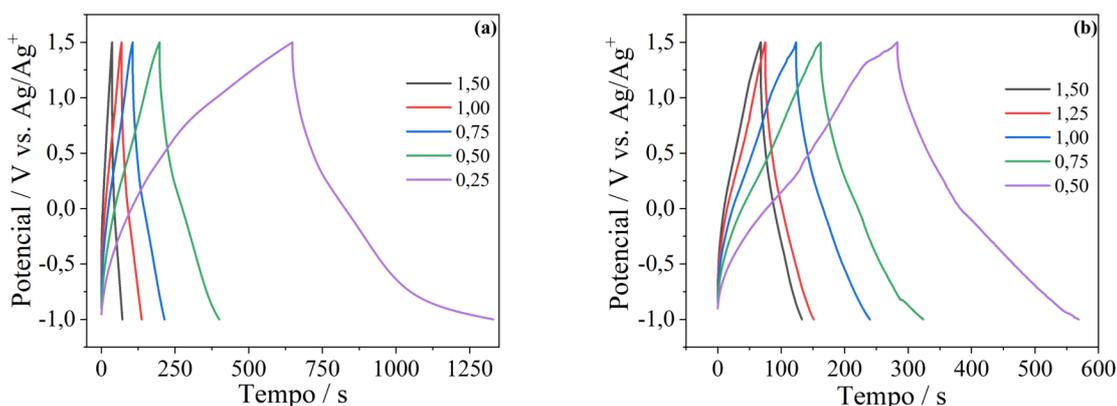
5.4.1.2 Medida de Carga e Descarga Galvanostática (CDG)

Uma das técnicas eletroquímicas mais relevantes utilizadas na caracterização dos materiais é o ensaio de carga e descarga galvanostática. Essa metodologia consiste na aplicação de uma corrente constante à célula eletroquímica, enquanto se registra a variação do potencial ao longo do tempo (ROLDÁN, 2014). Trata-se de uma ferramenta amplamente

empregada na avaliação de supercapacitores, pois permite a obtenção de parâmetros fundamentais para o desempenho do dispositivo, como a capacitância específica, a eficiência coulômbica e a resistência interna (ROLDÁN, 2014).

A CDG também foi empregada para determinar a melhor configuração do par eletrodo-eletrólito para posterior montagem do supercapacitor birredox. Na figura 5.20 são apresentadas as curvas de carga e descarga em diferentes densidades de corrente para os sistemas de TES-TFSI/KI empregando os diferentes nanomateriais de carbono.

Figura 5.20: Curvas de carga e descarga galvanostática em densidades de corrente entre 0,25 e 1,50 A g⁻¹, utilizando eletrólito composto por 4 % m m⁻¹ de TES-TFSI/KI. (a) Eletrodos preparados com *f*-MWCNT e (b) rGO-900.



Fonte: Autoria Própria

Os dois sistemas apresentam curvas de carga e descarga com um perfil aproximadamente triangular, característico de um comportamento capacitivo dominado pela formação da dupla camada elétrica (CHODANKAR, 2020). No entanto, é possível observar a presença de platôs em potenciais específicos que alteram a linearidade das curvas, que indicam os processos faradaicos que ocorrem pelas transições redox do I⁻, também identificados nos voltamogramas, indicando a ocorrência de processos faradaicos de oxidação e redução responsáveis pelo acúmulo adicional de carga na célula eletroquímica (CHODANKAR, 2020; HOR, 2021).

Com as curvas de CDG obtidas, é possível inferir a quantidade de carga armazenada a partir dos tempos de carga e descarga para o eletrólito TES-TFSI/KI. A capacitância pode ser calculada utilizando, entre outros fatores, a integral da curva de descarga (Equação 5.4) (ROLDÁN, 2014). Portanto, de modo geral quanto mais longo o tempo de descarga, maior

será sua área sob a curva, e, portanto, maiores serão os valores de capacitância da célula. Adicionalmente, nota-se que os tempos de carga e descarga aumentam com a redução da densidade de corrente aplicada, comportamento esperado para sistemas capacitivos.

$$C_{\text{específica da célula}} = \frac{2I}{(m_{+} + m_{-})} \cdot \frac{\int V dt}{V_{\text{descarga}}^2} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

A capacitância específica da célula é uma propriedade dependente da corrente (I) aplicada na célula, a área do potencial (V) de descarga, o quadrado do potencial da descarga (V_{descarga}^2) e a massa ativa do cátodo (m_{+}) e ânodo (m_{-}), que, no caso da configuração em três eletrodos é dependente apenas do eletrodo de trabalho.

Com base nas curvas de carga e descarga obtidas para os eletrólitos de TES-TFSI/KI, foram calculados os valores de capacitância específica em configuração de três eletrodos para os materiais de *f*-MWCNT e rGO-900 em diferentes densidades de corrente. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.2. Adicionalmente, a Tabela 5.2 também apresenta os valores de eficiência coulômbica, e resistência em série equivalente, calculados pelas Equações 5.5 e 5.6 abaixo: (ROLDÁN, 2014)

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{\text{descarga}}}{\Delta t_{\text{carga}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 5.5})$$

$$\text{RSE} = \frac{V_{\text{carga}}^{\text{max}} - V_{\text{descarga}}^i}{I} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Em que, a eficiência coulômbica (ε), Equação 5.5, é dependente dos tempos (Δt) de carga e descarga, e a resistência em série equivalente (RSE), Equação 5.6, depende da corrente (I) e dos potenciais (V) de carga e descarga, que corresponde a resistência interna total da célula (ROLDÁN, 2014).

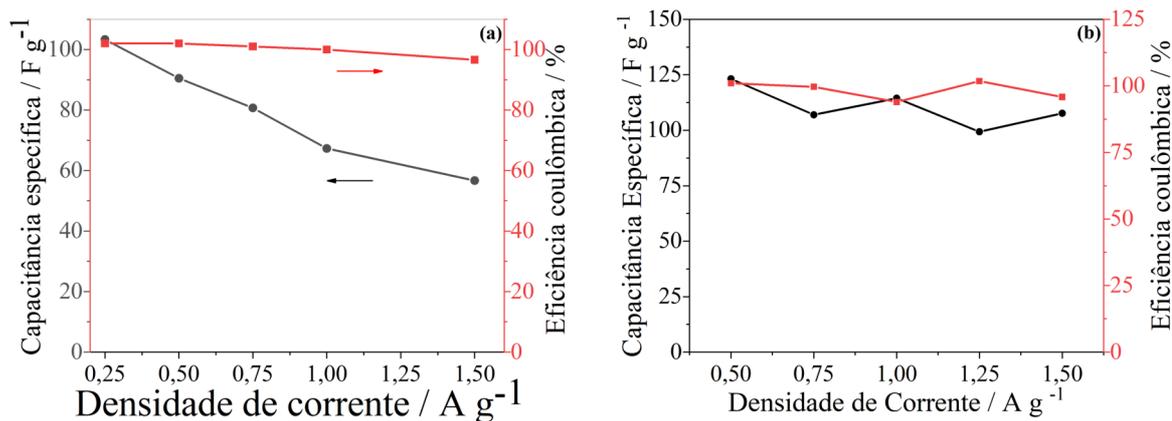
Tabela 5.2: Valores de capacitância nas células em três eletrodos para os eletrólitos de TES-TFSI/KI em *f*-MWCNT e rGO-900 nas diferentes densidades de corrente.

| TES-TFSI/ KI | Capacitância específica (F g ⁻¹) | | Eficiência Coulômbica(%) | | Resistência em série equivalente (Ω) | |
|--|---|---------|-----------------------------|---------|---|---------|
| | <i>f</i> -MWCNT | rGO-900 | <i>f</i> -MWCNT | rGO-900 | <i>f</i> -MWCNT | rGO-900 |
| Densidade de corrente (A g ⁻¹) | | | | | | |
| 1,50 | 56,7 | 107,6 | 96,6 | 95,8 | 212,3 | 433,4 |
| 1,25 | - | 99,3 | - | 101,8 | - | 427,7 |
| 1,00 | 67,6 | 114,4 | 99,9 | 93,9 | 201,7 | 427,3 |
| 0,75 | 80,7 | 106,9 | 101,6 | 99,6 | 242,9 | 432,5 |
| 0,50 | 90,5 | 123,2 | 102,5 | 101,0 | 234,0 | 434,2 |
| 0,25 | 103,3 | - | 105,2 | - | 262,3 | - |

Fonte: Autoria Própria

A partir dos dados da Tabela 5.2 acima foi construído o gráfico de capacitância específica versus densidades de corrente também conhecido como gráfico de *rate capability* (Figura 5.21) para as duas células.

Figura 5.21: Gráfico de *rate capability* para as células preparadas com os eletrólitos de TES-TFSI/KI e eletrodos de (a) *f*-MWCNT e (b) rGO-900.



Fonte: Autoria Própria

Ao se observar as curvas da Figura 5.21 e a Tabela 5.2, é possível perceber que, para o sistema utilizando o eletrodo de *f*-MWCNT, há uma diminuição dos valores de capacitância específica à medida que aumenta-se a densidade de corrente, enquanto sua eficiência coulômbica fica praticamente constante.

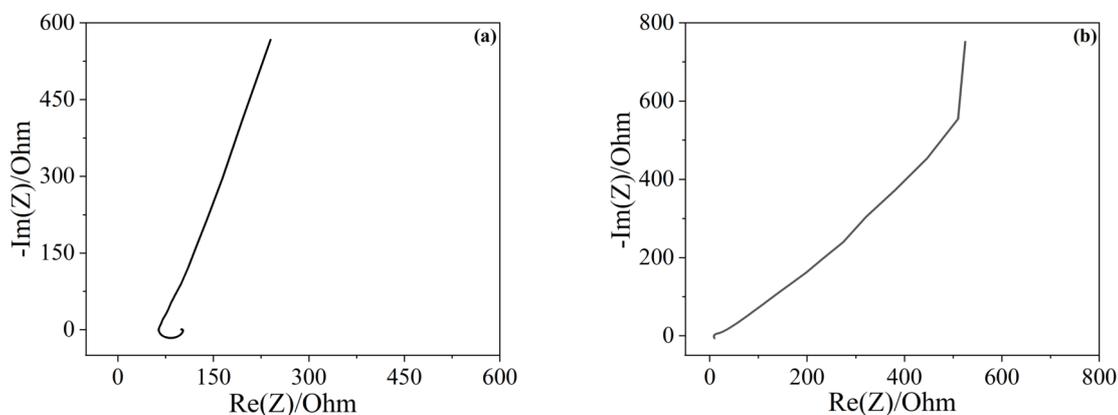
Para o sistema empregando o rGO-900 como material de eletrodo, observou-se uma variação significativa nos valores de capacitância específica e eficiência coulômbica. Essa variação nos resultados pode estar associada à inconsistência da célula entre os diferentes ciclos de carga e descarga adotados durante o tratamento de dados, implicando em valores bastante variáveis. É importante destacar que esse sistema não apresentou uma resposta adequada para a medida de $0,25 \text{ A g}^{-1}$, sendo incapaz de operar adequadamente nessa densidade mais baixa. Tal comportamento pode indicar uma possível limitação na estabilidade de ciclagem desse dispositivo, que juntamente com uma alta RSE apresentada, indica um desempenho inferior quando comparado ao eletrodo de *f*-MWCNT.

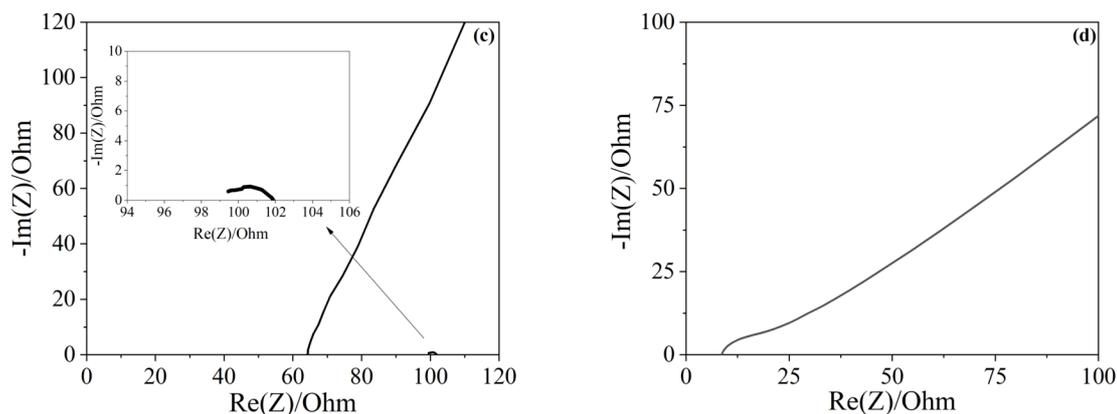
Dessa forma, a partir dos resultados obtidos, demonstrados no gráfico de *rate capability*, optou-se por usar o eletrodo de *f*-MWCNT para o eletrólito de TES-TFSI/KI.

5.4.1.3 Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

O estudo das células por espectroscopia de impedância eletroquímica é realizado com o objetivo de caracterizar o comportamento da célula com relação a resistência e reatância envolvida no sistema, identificando os diferentes comportamentos que podem acontecer no sistema eletroquímico. A Figura 5.22 apresenta os diagramas de Nyquist para os eletrólitos de TES-TFSI/KI nos diferentes materiais de eletrodo.

Figura 5.22: Diagrama de Nyquist para os eletrólitos de TES-TFSI/KI para os eletrodos de (a) *f*-MWCNT e (b) rGO-900 e em toda a faixa de frequência estudada e (c) *f*-MWCNT e (d) rGO-900 para a região de alta frequência.





Fonte: Autoria Própria

Como se pode observar através da Figura 5.22a, os diagramas de Nyquist revelam um sistema com comportamento predominantemente capacitivo esperado, indicando a resistência de processos difusionais das espécies redox, como o I⁻ e as moléculas que compõe o LI, presentes no EPGR, representado pela reta inclinada a aproximadamente 45° (impedância de Warburg). Também é possível perceber, pela Figura 5.22c, um pequeno semicírculo nas regiões positivas do eixo imaginário, próximos a 100 Ohms do eixo real, o que indica uma baixa resistência na interface eletrodo-eletrólito durante o processo de transferência de carga, significando um resultado muito satisfatório para um sistema no estado sólido.

Com relação ao sistema utilizando o rGO-900 como material de eletrodo, demonstrada na Figura 5.22b, também observa-se uma reta inclinada em aproximadamente 45°, indicativo da resistência dos processos difusionais das moléculas do EPGR. Outra característica interessante para esse sistema é a presença de uma reta inclinada próxima de 90°, o que indica um comportamento capacitivo da célula típico para supercapacitores de dupla camada elétrica.

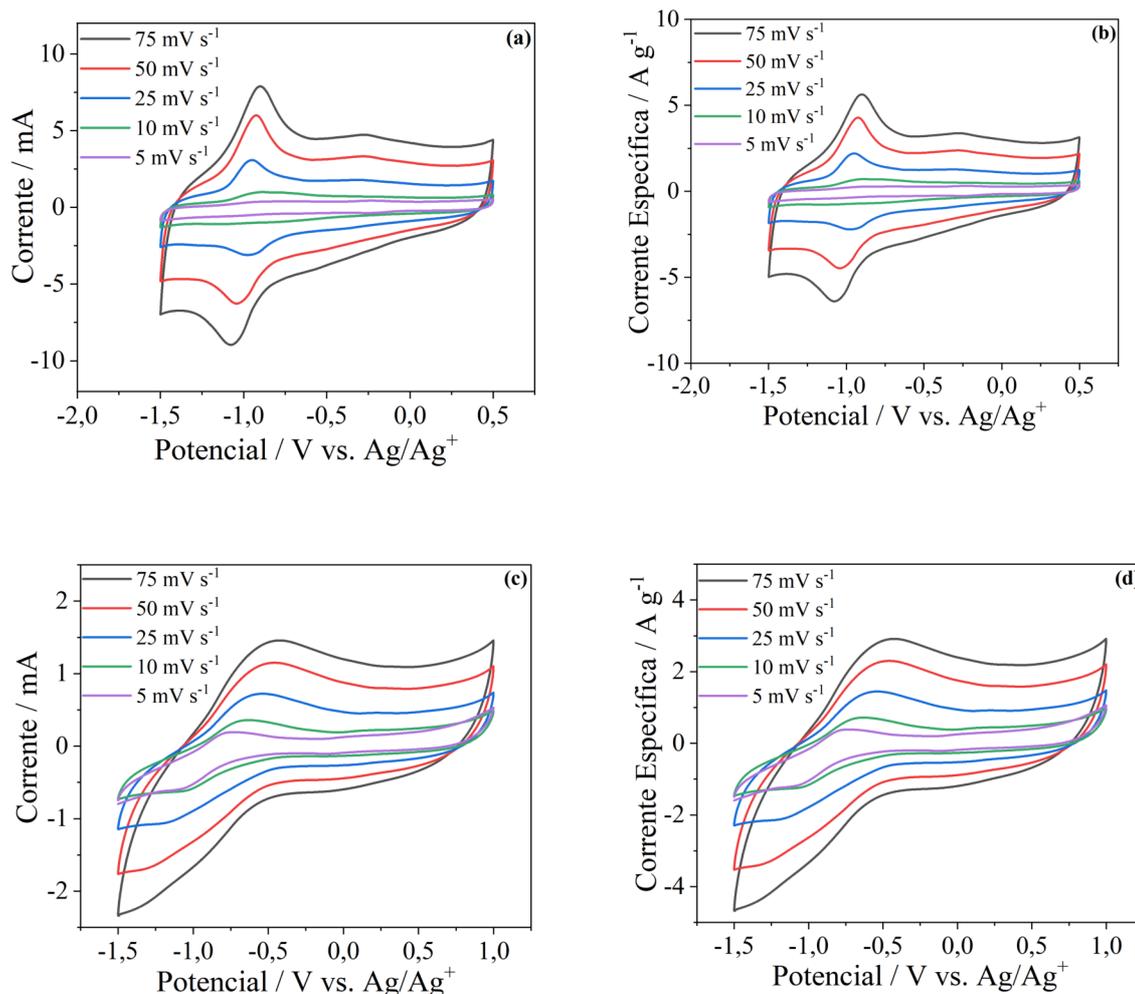
5.4.2 Medidas para o Eletrólito 4% m/m TES-TFSI/AQ

5.4.2.1 Medida de Voltametria Cíclica (VC)

As medidas eletroquímicas realizadas para os eletrólitos de TES-TFSI/KI foram igualmente aplicados aos sistemas de TES-TFSI/AQ com o objetivo de verificar o comportamento deste eletrólito e sua resposta aos nanomateriais de carbono utilizados anteriormente, *f*-MWCNT e rGO-900, para a identificação do par eletrodo-eletrólito que melhor se adequa a esse sistema.

Da mesma forma que foi realizado os ensaios para o TES-TFSI/KI, optou-se por utilizar um intervalo de potencial entre -1,5 e 1,0 V ($\Delta 2,5V$). Portanto, as primeiras análises realizadas consistiram em voltametrias cíclicas, cujos voltamogramas para as células de TES-TFSI/AQ são apresentados na Figuras 5.23 empregando os diferentes nanomateriais de carbono.

Figura 5.23: Voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura para células eletroquímicas em configuração de três eletrodos, utilizando eletrólitos contendo 4% m m⁻¹ de TES-TFSI/AQ. Nos painéis (a) e (b), são mostrados, respectivamente, o voltamograma do eletrodo contendo *f*-MWCNT e o correspondente gráfico normalizado pela massa de material ativo. Já nos painéis (c) e (d), apresentam-se os voltamogramas obtidos para o eletrodo com rGO-900, também com e sem normalização pela massa ativa.

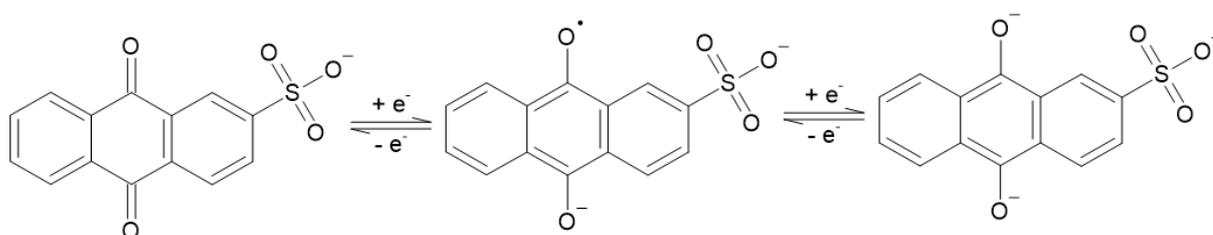


Fonte: Autoria Própria

A análise dos voltamogramas para os sistemas contendo o eletrólito de TES-TFSI/AQ, na configuração de três eletrodos, evidenciam um formato bem diferente comparado ao eletrólito de TES-TFSI/KI. É possível perceber um comportamento redox do sistema, evidenciado pelos picos de oxidação e redução evidentes nas curvas, demonstrando o caráter pseudocapacitivo desse sistema.

Os picos observados nos dois sistemas são atribuídos aos processos redox da antraquinona, que ocorre por meio das reações de transferência de elétrons demonstrada na Figura 5.24, evidenciando suas reações de oxidação e redução de forma bastante definida, sendo facilmente identificáveis nos voltamogramas. Esses picos aparecem em potenciais próximos entre si e com intensidades semelhantes, especialmente no sistema utilizando o *f*-MWCNT como material de eletrodo. Tal comportamento é um indicativo de uma grande reversibilidade eletroquímica do sistema.

Figura 5.24: Processos redox envolvendo a antraquinona



Fonte: Adaptado de (HERNÁNDEZ, 2017)

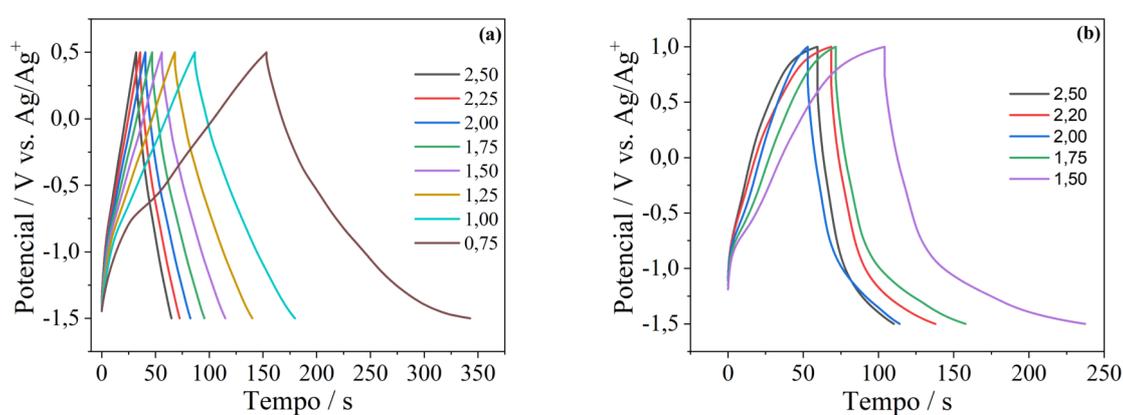
De maneira análoga como destacado para o I⁻, essas reações presentes no eletrólito de TES-TFSI/AQ podem estar sobrepostas num único pico nos voltamogramas, dificultando a distinção dos potenciais exatos em que cada processo ocorre individualmente. Diante disso, o potencial médio entre os picos catódicos e anódicos para cada sistema contendo o eletrólito 4% m m⁻¹ TES-TFSI/AQ foi de -0,86V (eletrodo de *f*-MWCNT) e -0,85V (eletrodo de rGO-900) usando como base a velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. As Figuras 5.23b e 5.23d apresentam os voltamogramas normalizados pela massa ativa empregada dos materiais em cada sistema.

5.4.2.2 Medida de Carga e Descarga Galvanostática (CDG)

Conforme adotado nas análises anteriores, a CDG foi utilizada como outro método para verificar o desempenho eletroquímico dos sistemas, com o objetivo de identificar a

configuração eletrodo-eletrólito mais adequada para a posterior montagem do supercapacitor birredox. A Figura 5.25 apresenta as curvas de carga e descarga em diferentes densidades de corrente para os sistemas de TES-TFSI/AQ, empregando os diferentes nanomateriais de carbono.

Figura 5.25: Curvas de carga e descarga galvanostática em densidades de corrente variando entre 0,75 e 2,50 A g⁻¹, para os eletrólitos de 4% m/m de TES-TFSI/AQ das células eletroquímicas de três eletrodos para os eletrodos de (a) *f*-MWCNT e (b) rGO-900.



Fonte: Autoria Própria

Novamente as curvas de carga e descarga exibem um perfil aproximadamente triangular que, como já mencionado, reflete um comportamento capacitivo, associado à formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito. Assim como observado para o eletrólito contendo KI, identificam-se também as regiões de desvio de linearidade nas curvas, devido a presença dos platôs em potenciais específicos, decorrentes das reações redox da antraquinona, os quais também foram evidenciados nos respectivos voltamogramas

Assim, obtidas as curvas de CDG para os eletrólitos de TES-TFSI/AQ, foram calculados os valores de capacitância específica, eficiência coulômbica e RSE em configuração de três eletrodos para os materiais de *f*-MWCNT e rGO-900 em diferentes densidades de corrente, os quais podem ser conferidos na Tabela 5.3.

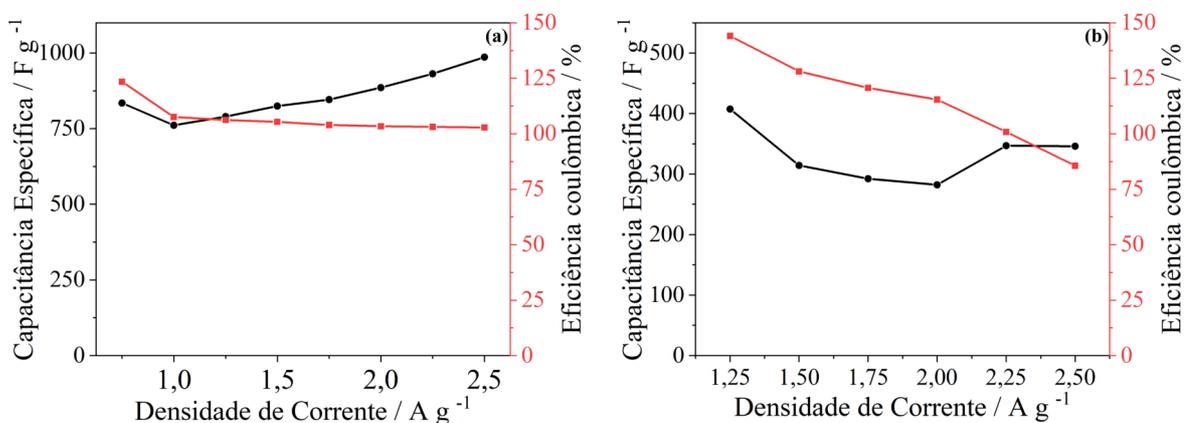
Tabela 5.3: Valores de capacitância nas células em três eletrodos para os eletrólitos de TES-TFSI/AQ em *f*-MWCNT e rGO-900 nas diferentes densidades de corrente.

| TES-TFSI/ AQ | Capacitância específica (F g ⁻¹) | | Eficiência Coulômbica(%) | | Resistência em série equivalente (Ω) | |
|--|---|---------|-----------------------------|---------|---|---------|
| | <i>f</i> -MWCNT | rGO-900 | <i>f</i> -MWCNT | rGO-900 | <i>f</i> -MWCNT | rGO-900 |
| Densidade de corrente (A g ⁻¹) | | | | | | |
| 2,50 | 986,5 | 346,1 | 102,8 | 85,6 | 42,5 | 303,0 |
| 2,25 | 931,4 | 347,0 | 103,1 | 100,9 | 43,0 | 302,9 |
| 2,00 | 885,8 | 282,3 | 103,4 | 115,4 | 43,6 | 317,3 |
| 1,75 | 846,3 | 292,3 | 104,0 | 120,7 | 44,4 | 319,8 |
| 1,50 | 824,8 | 314,3 | 105,4 | 128,1 | 44,9 | 328,1 |
| 1,25 | 790,0 | - | 106,2 | - | 46,4 | - |
| 1,00 | 761,5 | - | 107,6 | - | 48,1 | - |
| 0,75 | 834,9 | - | 123,47 | - | 49,1 | - |

Fonte: Autoria Própria

A partir dos dados da Tabela 5.3 acima foi plotado o gráfico de *rate capability* para as células dos diferentes eletrodos, apresentado na Figura 5.26.

Figura 5.26: Gráfico de *rate capability* para os eletrólitos de TES-TFSI/AQ para os eletrodos de (a) *f*-MWCNT e (b) rGO-900.



Fonte: Autoria Própria

Ao observar as curvas da Figura 5.26 e a Tabela 5.3, é possível perceber que, para o sistema utilizando o eletrodo de *f*-MWCNT, há uma tendência de diminuir os valores de capacitância específica com a diminuição da densidade de corrente. A eficiência coulômbica para essa célula também se manteve quase que constante, apresentando pequenas variações entre as densidades de corrente. Para a densidade de corrente de $0,75 \text{ A g}^{-1}$ é possível notar uma eficiência coulômbica mais elevada, o que pode significar que, a partir dessa densidade de corrente, pode estar ocorrendo degradação do eletrólito. Da mesma forma, é possível perceber que a célula empregando o rGO-900 como material de eletrodo também apresenta esses altos valores de eficiência coulômbica, o que não é esperado que ocorra, visto que isso significa que o dispositivo entrega mais energia do que é gasta para carregá-lo, significando, então, que a célula empregando o rGO-900 não segue o modelo de um supercapacitor nas condições analisadas.

É importante ressaltar também que os valores de $1,25$ a $0,75 \text{ A g}^{-1}$ para o rGO-900 não foram calculados pois a célula não atingiu essas densidades. Isso é um fator que limita o uso do rGO-900 como material de eletrodo para a montagem do supercapacitor birredox, visto que o eletrólito de TES-TFSI/KI opera em densidades mais baixas. A baixa RSE demonstrada ao se empregar o eletrodo de *f*-MWCNT também foi outro fator significativo para a escolha deste nanomaterial como material de eletrodo para o eletrólito de TES-TFSI/AQ.

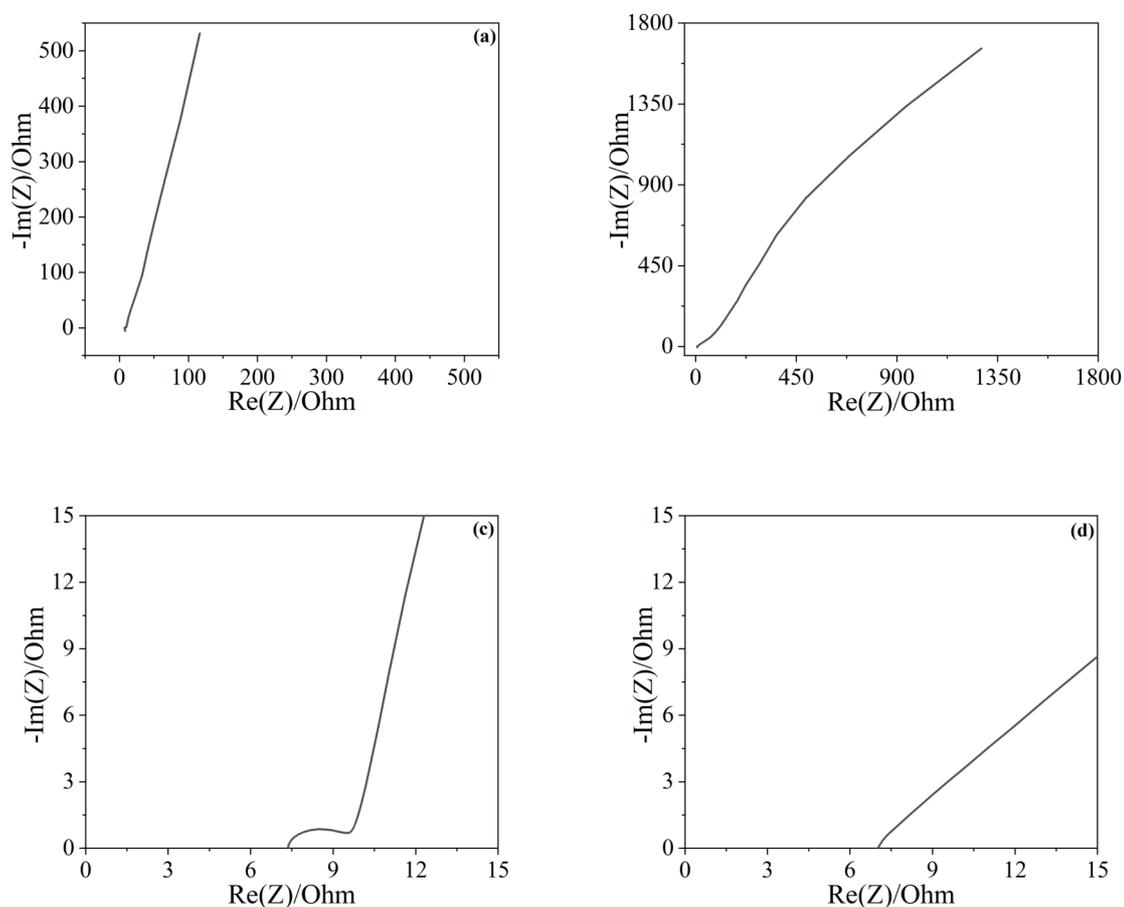
O comportamento atípico observado para o sistema com *f*-MWCNT, no qual a capacitância específica aumenta com o aumento da densidade de corrente, pode ser atribuído a uma sinergia entre os mecanismos de dupla camada elétrica e pseudocapacitância redox, facilitada pelas propriedades do eletrólito polimérico gel empregado. A matriz de PVDF-HFP combinada com líquido iônico e a espécie redox antraquinona apresenta elevada condutividade iônica, permitindo transporte eficiente de íons mesmo sob condições de corrente elevada. Isso garante que os processos de carga-descarga ocorram de forma rápida e eficaz, sem as limitações difusivas normalmente associadas a eletrólitos convencionais.

Além disso, a presença da espécie redox antraquinona-sulfonato de sódio contribui significativamente para a pseudocapacitância, cujas reações redox rápidas continuam ativas mesmo em densidades de corrente mais elevadas, promovendo um aumento da capacitância total. Assim, a resposta eletroquímica do sistema se mantém robusta em regimes de alta demanda, revelando um comportamento sinérgico que resulta no aumento da capacitância específica — em contraste com o decréscimo geralmente esperado em supercapacitores de dupla camada elétrica convencionais.

5.4.2.3 Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 5.27 apresenta os diagramas de Nyquist para os eletrólitos de TES-TFSI/AQ nos diferentes materiais de eletrodo.

Figura 5.27: Diagrama de Nyquist dos eletrólitos de TES-TFSI/AQ para os eletrodos de (a) f-MWCNT e (b) rGO-900 e em toda a faixa de frequência estudada e (c) f-MWCNT e (d) rGO-900 para a região de alta frequência.



Fonte: Autoria Própria

Conforme apresentado na Figura 5.27a, os diagramas de Nyquist obtidos para o sistema analisado demonstram um comportamento predominantemente capacitivo, como esperado de um eletrólito para aplicação em um supercapacitor. É possível perceber a reta inclinada a aproximadamente 45° , atribuída à resistência à difusão das espécies presentes no EPGR, incluindo a AQ e as moléculas de TES-TFSI. Na Figura 5.9c observa-se a formação

de um semicírculo na região positiva do eixo imaginário, indicando a resistência de transferência de carga entre o eletrodo-eletrólito.

O sistema empregando o rGO-900 como material de eletrodo obteve um resultado semelhante ao observado anteriormente para o eletrólito de TES-TFSI/KI, excluindo a reta em aproximadamente 90°, mas permanecendo com a reta inclinada a aproximadamente 45°.

5.5 Montagem da Célula Completa

A célula completa consiste em um sistema eletroquímico real de armazenamento de energia. Diferentemente da célula em configuração de três eletrodos, na qual apenas o eletrodo de trabalho é avaliado individualmente, a célula completa emprega dois eletrodos eletroquimicamente ativos, um positivo (denominado de cátodo) e outro negativo (denominado de ânodo). Esse sistema permite observar o desempenho de ambos os eletrodos, positivo e negativo, em conjunto sob condições mais próximas das aplicações práticas para um dispositivo eletroquímico. Portanto, a célula completa se trata de uma importante etapa no estudo do desempenho do supercapacitor birredox, utilizando os materiais desenvolvidos e caracterizados anteriormente pela célula de três eletrodos.

Com base nos resultados obtidos para os EPGR's na configuração de três eletrodos, observa-se que o eletrólito de TES-TFSI/KI é eletroquimicamente ativo em potenciais positivos, enquanto o eletrólito de TES-TFSI/AQ demonstra um comportamento ativo em potenciais negativos. Sendo assim, optou-se por utilizá-los como cátodo e ânodo, respectivamente, para a montagem do supercapacitor simétrico birredox utilizando o *f*-MWCNT como material de eletrodo, uma vez que ele apresentou um melhor desempenho eletroquímico nas medidas descritas na seção anterior.

Para avaliar o desempenho do supercapacitor simétrico birredox foram realizadas diferentes medidas de voltametria cíclica, testes de carga e descarga galvanostática e os ensaios de ciclagem eletroquímica

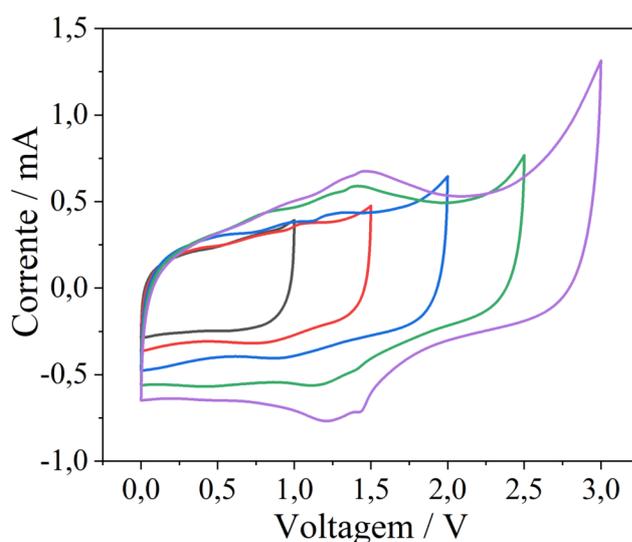
5.5.1 Medida de Voltametria Cíclica (VC)

Para uma primeira análise fez-se uma abertura dos potenciais utilizando a voltametria cíclica, ou seja, foi realizada a voltametria cíclica a 25 mV s⁻¹ em várias janelas de potencial diferentes, a saber: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 V. Esse é um procedimento importante no estudo da célula completa pois permite entender qual a faixa de operação ideal para aquele sistema, para

estabelecer uma janela de potencial adequada para a célula evitando a degradação dos materiais presentes na célula.

Outra importante questão é que, ao se empregar uma célula completa, um material de referência (como a prata, utilizada anteriormente) não é empregado em todas as técnicas, portanto, o ponto de potencial 0 é estabelecido com potencial inicial de varredura. Dessa forma, como observado nos tópicos anteriores, os eletrólitos de TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ atuam em faixas de potencial diferentes com relação a referência de prata, portanto, essa primeira análise também permite avaliar a voltagem da célula em que os processos redox das espécies ativas passam a acontecer. A Figura 5.28 apresenta a voltametria cíclica do supercapacitor simétrico birredox em diferentes janelas de potencial.

Figura 5.28: Voltametria cíclica do supercapacitor birredox de TES-TFSI/KI (católito) e TES-TFSI/AQ (anólito) em *f*-MWCNT em diferentes janelas de potencial eletroquímico.



Fonte: Autoria Própria

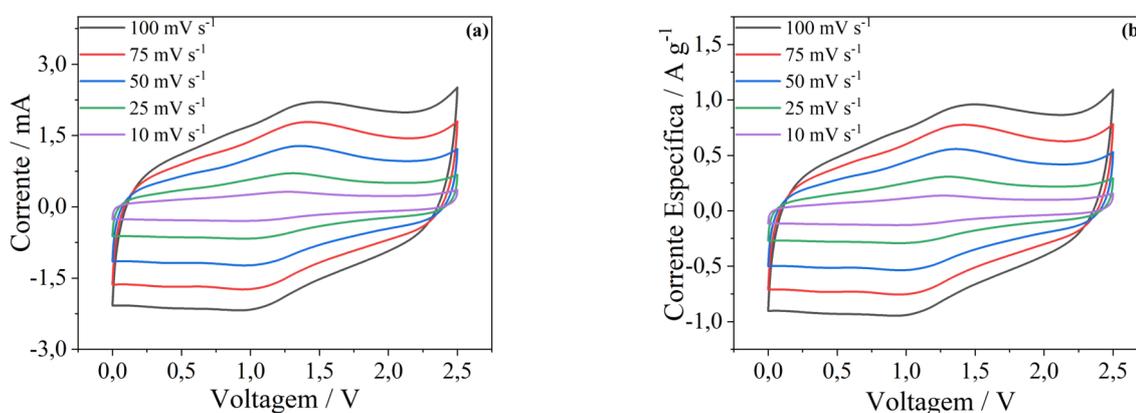
Observa-se que a primeira janela de potencial empregada (1,0 V) possui um comportamento semelhante a de um supercapacitor de DCE, apresentando um formato idêntico a um formato de caixa (*box like*). A partir do potencial de 1,5 V, nota-se a presença dos picos referentes aos processos de transferência de elétrons das espécies redox presentes nos eletrólitos, alterando o perfil da curva. Contudo, apesar da presença dos picos, a curva ainda apresenta um formato bastante retangular mesmo com o aumento da janela de potencial. Isso indica que o supercapacitor simétrico birredox apresenta um comportamento bastante capacitivo. Também é possível notar que os picos catódicos e anódicos, para todas as janelas

de potenciais em que aparecem, estão muito próximos entre si, além de possuírem intensidades muito próximas, o que indica uma alta reversibilidade do sistema.

Ademais, é importante ressaltar que, embora a célula completa tenha demonstrado uma estabilidade eletroquímica em uma janela de potencial até 3,0 V, optou-se por seguir com as medidas subsequentes em uma janela operacional limitada a 2,5 V. Esse procedimento foi adotado com o objetivo de preservar a integridade dos materiais constituintes da célula e evitar possíveis processos de degradação da mesma. Tal decisão se baseia na análise do voltamograma em diferentes janelas de potencial, pelo fato que é possível observar que no ponto de transição entre a corrente anódica (segmento da curva que parte de 0 mA até o valor máximo de corrente) e a corrente catódica (segmento da curva que retorna a partir do ponto de máxima corrente, passando para valores negativos) apresenta um perfil bastante linear. Essa característica pode ser um indicativo de uma possível degradação dos materiais da célula em janelas de potencial mais amplas, adotando, portanto, uma janela pouco mais limitada para a continuidade das medidas eletroquímicas do sistema. Contudo, esse já era um resultado esperado tendo em vista as janelas eletroquímicas analisadas pela VVL (seção 5.3.4).

Uma vez estabelecida a janela operacional de 2,5V para a realização das medidas eletroquímicas para o supercapacitor simétrico birredox, o próximo ensaio tratou-se da voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, variando de 100 a 10 mV s^{-1} , que pode ser observada na Figura 5.29.

Figura 5.29: Voltametria cíclica do supercapacitor birredox de TES-TFSI/KI (católito) e TES-TFSI/AQ (anólito) em f -MWCNT em diferentes velocidades de varredura com relação (a) a corrente obtida e (b) normalizado pela massa ativa dos eletrodos positivos e negativos,



Fonte: Autoria Própria

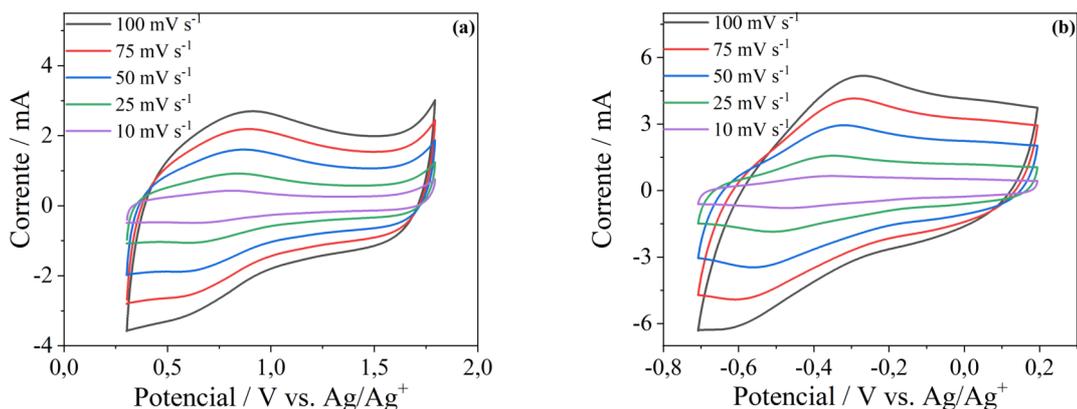
Os voltamogramas da célula completa em diferentes velocidades de varredura demonstram um comportamento previsto pela medida realizada anteriormente. Como citado anteriormente, é possível perceber um formato quase que retangular com a presença dos picos anódicos e catódicos, relacionados aos processos de oxidação e redução das espécies redox-ativas. Indicando um comportamento bastante capacitivo das células.

Diferentemente do que foi observado para a voltametria em diferentes janelas de potencial, nesses voltamogramas é possível observar um alargamento da separação entre os picos redox refletindo um pequeno desvio do comportamento reversível do supercapacitor em velocidades mais altas. Esses efeitos podem estar associados a fatores cinéticos envolvendo o eletrólito, devido às limitações difusivas do transporte iônico, que se tornam mais evidentes em varreduras rápidas, sendo menos pronunciadas em baixas velocidades de varredura, nas quais o transporte de íons no eletrólito tende a ocorrer de maneira mais eficiente (MOURAD, 2016).

É importante ressaltar também que, para esses voltamogramas, obtidos em células completas sem o emprego de uma referência, a voltagem em que os picos aparecem refletem a sobreposição dos processos redox individuais que ocorrem no ânodo e no cátodo, sendo difícil separar corretamente a contribuição de cada espécie redox para o perfil do voltamograma da célula completa. Dessa forma, esses voltamogramas apresentados consistem no resultado combinado dos processos de transferência de elétrons descrito nos tópicos anteriores. Com isso, a contribuição de cada par eletrodo-eletrólito para a célula completa pode ser obtida de outra maneira. A carga e descarga galvanostática da célula completa, que será descrita no tópico anterior, é uma importante técnica para esse estudo pois ela permite avaliar a contribuição dos eletrodos positivos e negativos da célula, e, com isso, definir o potencial (agora, com relação a uma referência) em que os pares eletrodo-eletrólito contribuem para a célula.

Diante disso, fez-se uma medição para a obtenção dos potenciais de contribuição de cada eletrodo para a célula, obtendo uma janela de 0,303 a 1,793 V, para o cátodo, e uma janela de -0,708 a 0,194 V para o ânodo. A Figura 5.30 apresenta a voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, variando de 100 a 10 mV s^{-1} , para a faixa de potencial de contribuição para cada par eletrodo-eletrólito.

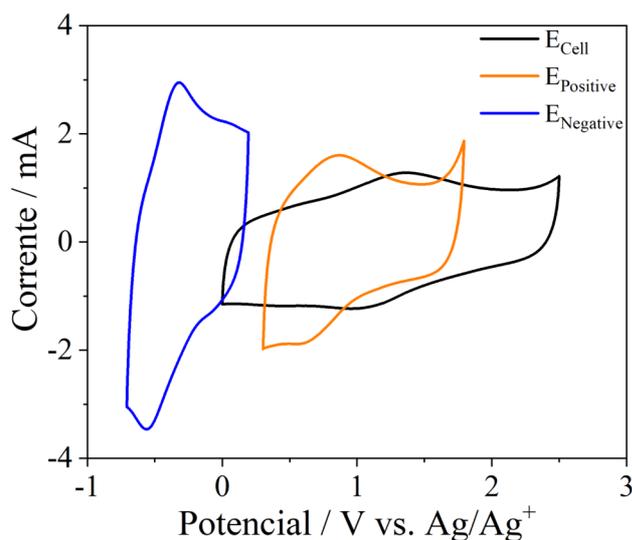
Figura 5.30: Voltametria cíclica do supercapacitor birredox para o par eletrodo-eletrólito presente no (a) cátodo e (b) ânodo.



Fonte: Autoria Própria

Esses voltamogramas refletem a contribuição de cada par eletrodo-eletrólito para o sistema, em que é possível notar os picos referentes aos processos redox de cada espécie ativa presentes nos eletrólitos. A partir desses voltamogramas, é possível plotar um gráfico que relaciona a contribuição do católito e o ânólito para o supercapacitor simétrico birredox, apresentado na Figura 5.31 utilizando a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Figura 5.31: Voltametria cíclica do supercapacitor birredox mostrando as contribuições do TES-TFSI/KI (católito) e do TES-TFSI/AQ (ânólito) a 50 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria Própria

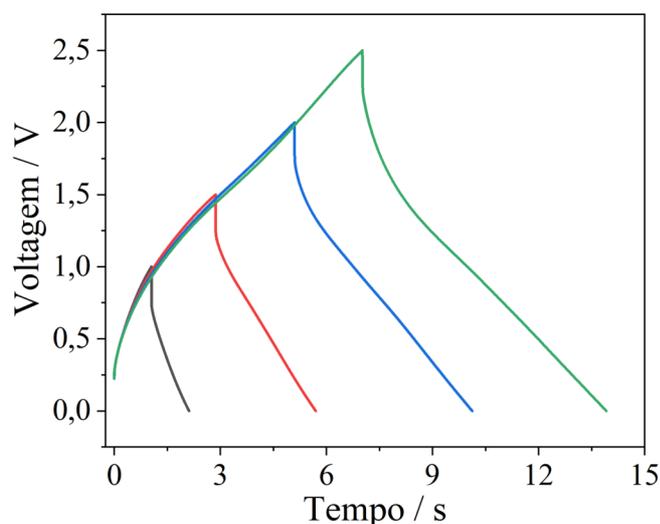
O voltamograma obtido para a célula completa apresentado na Figura 5.60 evidencia com clareza que o eletrodo escolhido como ânólito apresentando atividade eletroquímica na

faixa dos potenciais negativos com relação a referência de prata (Ag/Ag^+), enquanto o eletrodo escolhido como católito apresenta uma grande resposta nos potenciais positivos. Essa distribuição coerente das respostas redox indica que a escolha dos pares eletrodo-eletrólitos para o católito e anólito foi realizada de maneira correta, garantindo o funcionamento do supercapacitor birredox de maneira esperada.

5.5.2 Medida de Carga e Descarga Galvanostática (CDG)

Assim como realizado para a voltametria cíclica, fez-se a carga e descarga galvanostática em diferentes janelas de potenciais empregando a densidade de corrente de $1,25 \text{ A g}^{-1}$ contudo, empregando as janelas de 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 V. A janela de 3,0 V não foi realizada pelos motivos discutidos no tópico anterior. Esse procedimento é realizado com motivos análogos à voltametria cíclica em diferentes janelas, permitindo entender a faixa de operação ideal para aquele sistema, verificando um perfil inicial da carga e descarga da célula completa, para a definição dos melhores parâmetros para dar sequência às medidas da célula completa. A Figura 5.31 apresenta a carga e descarga galvanostática do supercapacitor simétrico birredox em diferentes janelas de potencial.

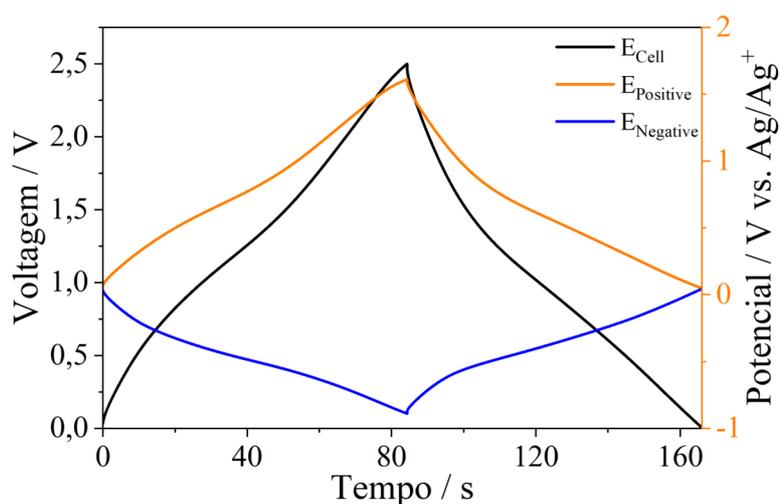
Figura 5.31: Carga e descarga galvanostática do supercapacitor birredox de TES-TFSI/KI (católito) e TES-TFSI/AQ (anólito) em f -MWCNT em diferentes janelas de potencial eletroquímico.



Conforme os resultados obtidos nas curvas de carga e descarga galvanostática na célula de três eletrodos para os dois sistemas, esperava-se um perfil aproximadamente triangular da curva para a célula completa, visto o comportamento capacitivo dos sistemas individuais. Como pode ser observado na Figura 5.31, é possível perceber que as curvas apresentam esse perfil, indicando que a célula completa também armazena energia, em grande parte, pela formação da dupla camada elétrica.

As curvas de carga e descarga da célula completa foram obtidas simultaneamente com as curvas dos potenciais individuais dos eletrodos positivo e negativo do supercapacitor simétrico birredox. Esse sistema operou em uma janela de potencial de 2,5V, conforme discussões anteriores. Essas medidas foram conduzidas em diferentes densidades de corrente equivalentes a 1,25; 1,00; 0,75; 0,50; 0,25 e 0,10 A g⁻¹. Em todas as diferentes densidades, as curvas apresentaram um perfil eletroquímico semelhante, caracterizado pelos formatos quase triangulares, com variações apenas nos tempos de carga e descarga em função da densidade de corrente aplicada. A Figura 5.61 apresenta a curva de CDG da célula completa representando com base na densidade de corrente de 0,25 A g⁻¹, juntamente com os respectivos perfis dos potenciais dos eletrodos positivo e negativo.

Figura 5.32: Curvas de carga e descarga galvanostática da célula completa na densidade de corrente de 0,25 A g⁻¹.



Fonte: Autoria Própria

Neste trabalho desenvolveu-se um supercapacitor simétrico, isso quer dizer que tanto o material de eletrodo, *f*-MWCNT, quanto as massas ativas que compõem os dois eletrodos são iguais. Dessa forma, idealmente, os dois eletrodos deveriam apresentar as mesmas condições de carga e descarga, visto que as massas ativas empregadas apresentariam os mesmos sítios de adsorção apresentando as mesmas resistências de contato. Portanto, a única diferença enfrentada pelos dois eletrodos seriam as espécies redox-ativas que está presente em cada eletrólito.

Conforme observado na Figura 5.32, é possível notar uma diferença de potencial associada ao eletrodo positivo ligeiramente superior ao que é observado para o eletrodo negativo. Esse perfil foi identificado em todas as diferentes densidades de corrente avaliadas. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato do eletrólito de TES-TFSI/KI atingir a sua capacidade máxima de armazenamento de carga antes do eletrólito de TES-TFSI/AQ, impondo uma certa limitação no desempenho eletroquímico do eletrodo negativo. Portanto, essa pequena diferença no carregamento do cátodo e do ânodo pode causar esse pequeno desvio nos potenciais observados para cada eletrodo. Além disso, muito possivelmente o fato da célula completa não operar em densidades menores a 0,10 A g⁻¹ pode estar associado a instabilidade eletroquímica do eletrólito de TES-TFSI/KI em baixas densidades, nas quais os processos de degradação eletroquímica podem ocorrer, comprometendo o funcionamento do supercapacitor simétrico birredox.

De modo análogo realizado para as células de três eletrodos, com as curvas de CDG obtidas para as células é possível extrair e calcular informações eletroquímicas importantes para o supercapacitor simétrico birredox, como a capacitância da célula ($C_{cel.}$), eficiência coulômbica e a RSE. No caso da célula completa, outras informações adicionais podem ser obtidas, como a densidade de energia (E), a densidade de potência (P) e as capacitâncias específicas do cátodo (C_+) e para o ânodo (C_-), calculado pelas Equações 5.7, Equações 5.8, Equações 5.9 e Equações 5.10

$$E = I \cdot \int V dt \quad (Eq. 5.7)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t_{descarga}} \quad (Eq. 5.8)$$

$$C_+ = \frac{2I}{(m_+)} \cdot \frac{\int V dt}{V_{descarga}^2} \quad (Eq. 5.9)$$

$$C_{-} = \frac{2I}{(m_{-})} \cdot \frac{\int V dt}{V_{descarga}^2} \quad (Eq. 5.10)$$

Em que, a densidade de energia, Equação 5.7, é dependente da corrente (I) empregada e do potencial (V) de descarga, a densidade de potência, Equação 5.8, é obtida dividindo a densidade de energia (E) pelos tempos (Δt) de carga e descarga, e as capacitâncias específicas de cada eletrodo (C_{+} e C_{-}), Equações 5.9 e e.10, obtidos da mesma forma que para a célula de três eletrodos, levando em consideração apenas a massa utilizada em cada eletrodo.

Tabela 5.4: Valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas galvanostáticas para o supercapacitor simétrico birredox.

| Densidade de corrente (A g ⁻¹) | C _{cel.} (F g ⁻¹) | C ₊ (F g ⁻¹) | C ₋ (F g ⁻¹) | ϵ (%) | RSE (Ω) | E (W.h/kg) | P (W/kg) |
|--|--|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|------------------|------------|----------|
| 1,25 | 5,7 | 12,6 | 35,2 | 98,6 | 52,4 | 4,4 | 1181,4 |
| 1,00 | 5,9 | 13,8 | 36,4 | 98,6 | 53,1 | 4,6 | 952,3 |
| 0,75 | 6,1 | 15,0 | 37,6 | 98,9 | 54,7 | 4,9 | 720,8 |
| 0,50 | 6,3 | 16,3 | 38,7 | 98,2 | 60,0 | 5,2 | 484,4 |
| 0,25 | 6,5 | 17,9 | 39,8 | 97,2 | 63,5 | 5,5 | 242,3 |
| 0,10 | 7,1 | 20,5 | 42,5 | 97,4 | 52,5 | 6,1 | 96,0 |

Fonte: Autoria Própria

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.4, é possível extrair informações relevantes sobre o desempenho eletroquímico da célula completa. Observa-se que a eficiência coulômbica mantém valores próximos de 100% em quase todas as densidades de corrente avaliadas, indicando que praticamente toda energia fornecida ao dispositivo durante o processo de carga é liberada na descarga, havendo perdas mínimas.

A RSE também apresentou valores baixos para um supercapacitor baseado em eletrólito em estado sólido (OLIVEIRA, 2018). Esse baixo valor pode estar associado à boa condutividade iônica do eletrólito, conforme discutido anteriormente, além da eficiente interação no contato entre o eletrodo e eletrólito, demonstrando que a escolha do *f*-MWCNT como material de eletrodo foi adequada para o sistema. No entanto, é possível observar um

aumento da RSE com a redução da densidade de corrente, o que é um valor esperado visto que há um maior tempo de permanência da célula sob a carga, o que faz com que os processos difusionais do eletrodo tendem a aumentar a resistência. O valor de RSE em $0,10 \text{ A g}^{-1}$ trata-se de uma exceção a essa tendência. Esse comportamento pode estar relacionado com a degradação do eletrólito de TES-TFSI/KI em baixas densidades de corrente, conforme discutido anteriormente, ou então com uma instabilidade eletroquímica no sistema completo.

É possível observar também que, há uma relação direta entre a densidade de corrente e a densidade de potência, em que há uma diminuição nos valores de densidade de potência com a diminuição da densidade de corrente. Com relação a densidade de energia observa-se uma relação inversa, ou seja, com a diminuição na densidade de corrente, há um aumento da densidade de energia. Esse é um comportamento esperado para os dispositivos de armazenamento de energia, visto que menores densidades de energia estão associadas a tempos de descarga mais longos, reduzindo a capacidade do dispositivo de fornecer energia rapidamente (densidade de potência).

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de eletrólitos poliméricos géis redox-ativos (EPGR's) visando sua aplicação em supercapacitores birredox no estado sólido. Foram preparados dois eletrólitos distintos, contendo os aditivos-redox iodeto de potássio (KI) e antraquinona (AQ), combinados com a matriz polimérica do PVDF-HFP e o líquido iônico TES-TFSI.

Foram produzidos filmes de todos os eletrólitos produzidos, e observou-se a grande estabilidade mecânica dos mesmos, não se rompendo e mantendo sua integridade estrutural após a aplicação de simples testes mecânicos.

Os EPGR's foram avaliados eletroquimicamente em diferentes concentrações, sendo a composição com 4% m m⁻¹ de aditivo-redox aquela que apresentou a melhor condutividade iônica para ambos os sistemas. Apesar da diminuição na janela de estabilidade do sistema após a adição do aditivo redox na formulação de 4% m m⁻¹, optou-se por seguir o restante das técnicas eletroquímicas com essa formulação para ambos eletrólitos, visto que ainda apresentava uma grande janela de estabilidade eletroquímica (2,5 V).

Os testes eletroquímicos realizados em configuração de três eletrodos evidenciaram o comportamento redox-ativo dos eletrólitos produzidos, demonstrando uma boa reversibilidade eletroquímica do sistema. A célula em configuração de três eletrodos também demonstrou melhores resultados para os sistemas com o emprego do *f*-MWCNT como material de eletrodo em relação ao rGO-900.

A montagem do supercapacitor birredox procedeu de forma simétrica, utilizando o *f*-MWCNT como material de eletrodo, com a utilização do TES-TFSI/KI como católito e o TES-TFSI/AQ como ânólito, o que permitiu a montagem de um dispositivo que apresentou uma capacitância específica de 6,1 F g⁻¹, densidade de energia de 4,9 W h kg⁻¹ e uma boa densidade de potência de 720 W kg⁻¹, em 0,75 A g⁻¹, mantendo uma eficiência coulômbica superior a 97% nas diferentes densidades de corrente aplicadas.

Apesar dos resultados obtidos para esse sistema, é preciso destacar que o desenvolvimento de um supercapacitor no estado sólido e flexível ainda está em andamento. Para isso, a otimização de grande parte dos resultados e a reavaliação de alguns aspectos do sistema estão sendo estudados. Com isso, o desempenho do eletrodo de rGO-900, apesar de seus resultados não terem sido satisfatórios para esse trabalho, está sendo estudada, especialmente em vista de sua aplicação para um supercapacitor empregando materiais autoportantes, o que permitiria a eliminação de coletores de correntes.

Adicionalmente, estudos envolvendo a ciclagem eletroquímica a partir da carga e descarga galvanostática do sistema formulado também estão sendo realizados, visando investigar a variação das propriedades eletroquímicas do dispositivo, como a capacitância, e sua estabilidade ao longo dos vários ciclos. Além disso, cálculos teóricos estão sendo planejados para aprofundar a compreensão dos mecanismos pseudocapacitivos de transferência eletrônica associadas às moléculas redox-ativas (KI e AQ) empregadas.

Portanto, os resultados obtidos neste trabalho reforçam o potencial dos eletrólitos géis redox-ativos no desenvolvimento de supercapacitores sólidos e birredox visando sua aplicação e desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia flexíveis.

Diante disso, a realização do presente trabalho contribui de maneira significativa para a consolidação de diversos conceitos teóricos e práticos adquiridos ao longo da formação em Química Tecnológica, ao mesmo tempo, em que exigiu desenvolver a capacidade de buscar por conteúdos não abordados durante a formação acadêmica, o que permitiu o desenvolvimento de uma autonomia dos procedimentos desenvolvidos. Ao longo do processo, foi possível entender que todos os procedimentos na condução de um trabalho acadêmico exige paciência, organização e disciplina, visto a complexidade dos sistemas trabalhados. Com isso, o desenvolvimento desse projeto permitiu amadurecer o pensamento científico, e compreender a importância do rigor metodológico.

REFERÊNCIAS

ACAR, C. A comprehensive evaluation of energy storage options for better sustainability. *Int J Energy Res.* 2018; 42: 3732–3746. DOI: 10.1002/er.4102

AHMAD, A.,F., *et.al.* Chemically Reduced Graphene Oxide-Reinforced Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Nanocomposites: Preparation, Characterization, and Applications in Electromagnetic Interference Shielding. *Polymers*, v. 11, p. 661, 2019. DOI: 10.3390/polym11040661

BETANCUR, A. F., *et.al.* A general strategy for direct synthesis of reduced graphene oxide by chemical exfoliation of graphite. *Materials Chemistry and Physics*, v. 218, p. 51–61, 2018. DOI:10.1016/j.matchemphys.2018.0

CAO, C. *et al.* Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. *Frontiers in Energy Research*, v. 2, n. jun, 2014.

CASTRO, V., *et.al.* Tailored Degree of Functionalization and Length Preservation of Multiwalled Carbon Nanotubes by an Optimized Acid Treatment Process. *Journal of the Brazilian Chemical Society.* v. 28, n. 7, p. 1158-1166, 2017. DOI:10.21577/0103-5053.20160274

CHODANKAR, N., R., *et.al.* True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. *Small Journal*, v. 16. p. 2002806, 2020. DOI: 10.1002/sml.202002806

DAS, P., Deoghare, A., B., Maity, S., R..A Novel Approach to Synthesize Reduced Graphene Oxide (RGO) at Low Thermal Conditions. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2020. DOI: 10.1007/s13369-020-04956-y

DOBZANŚKA-DANIKIEWICZ, A. D., *ei.al.* Characteristics of multiwalled carbon nanotubes-rhenium nanocomposites with varied rhenium mass fractions. *Nanomaterials and Nanotechnology*, v. 7, 2017. DOI:10.1177/1847980417707173

DUBAL, D. P., *et.al.* Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics. *Chemical Society Reviews*, 2018. 47(6), 2065–2129. DOI: 10.1039/c7cs00505a

ELGRISHI, N., *et.al.* A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, v. 95, p. 197-206, 2018. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361

Energy Institute - Statistical Review of World Energy (2024) – with major processing by Our World in Data. “Gas consumption” [dataset]. Energy Institute, “Statistical Review of World Energy”. Disponível em: <https://ourworldindata.org/grapher/fossil-fuel-consumption-by-fuel-type?facet=entity&country=OWID_WRL~BRA>.

FAN, L.-Q., Tu, *et.al.* Improved redox-active ionic liquid-based ionogel electrolyte by introducing carbon nanotubes for application in all-solid-state supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.193

FRACKOWIAK, E., BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 2001, v. 39, p. 937–950. DOI: 10.1016/s0008-6223(00)00183-4

GALIŃSKI, M., LEWANDOWSKI, A., STĘPNIAK, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 26, 5567–5580, 2006. DOI:10.1016/j.electacta.2006.03.016

GOGOTSI, Y.; PENNER, R. M. Energy Storage in Nanomaterials – Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? *ACS Nano*, v. 12, n. 3, p. 2081–2083, 2018. DOI: 10.1021/acsnano.8b01914

GO, M. J., *et.al.* In-situ generation of a well-dispersed multiwall carbon nanotube/syndiotactic polystyrene composite using pentamethylcyclopentadienyltitanium trimethoxide anchored to multiwall carbon nanotubes. *Polymer*, v. 53, n. 4, p. 933–938, 2012. DOI:10.1016/j.polymer.2011.12.053

GUAN, G. *et.al.* Perspective—Redox Ionic Liquid Electrolytes for Supercapattery. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 169, n. 3, p. 030529–030529, 2022. DOI: 10.1149/1945-7111/ac5ba8

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. *Fundamentos de Física Vol 3 - Eletromagnetismo*. 10a Edição, Rio de Janeiro, Editora LTC, 2016.

HASSANLOUEIA, R. N., *et.al.* The new correlation for viscosity of synthesized viscoelastic-based nanoliquid using functionalized MWCNT: Stability, thermal conductivity, and rheology. *Alexandria Engineering Journal*, v. 72, p. 495-509, 2023. DOI: 10.1016/j.aej.2023.04.003

HERNÁNDEZ, G., *et.al.* Redox-active poly(ionic liquid)s as active materials for energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 31, p. 16231–16240, 2017. DOI:10.1039/c6ta10056b

HOR, A. A.; YADAV, N.; HASHMI, S. A. High-Energy-Density 3.5 V Carbon Supercapacitor Fabricated with Ionic-Liquid-Incorporated Redox-Active Gel Polymer Electrolyte. *ACS Applied Energy Materials*, v. 5, n. 6, p. 7627–7641, 2022. DOI: 10.1021/acsaem.2c01098

HOR, A. A.; YADAV, N.; HASHMI, S. A. High energy density carbon supercapacitor with ionic liquid-based gel polymer electrolyte: Role of redox-additive potassium iodide. *Journal of Energy Storage*, p. 103608, 2021. DOI: 10.1016/j.est.2021.103608

JAMOSSI, B., *et.al.* Hybrid Zinc Phthalocyanine/PVDF-HFP System for Reducing Biofouling in Water Desalination: DFT Theoretical and MolDock Investigations. *Polymers*, v. 16, p. 1738, 2024. DOI: 10.3390/polym16121738

JANG, S., *et.al.* Methodologies for Fabricating Flexible Supercapacitors. *Micromachines*, 2021. 12(2), 163. DOI: 10.3390/mi12020163

- JUN, L. Y., et.al. Comparative study of acid functionalization of carbon nanotube via ultrasonic and reflux mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. DOI:10.1016/j.jece.2018.09.008
- LIU, L. et al. Electrochemical Energy Storage Devices—Batteries, Supercapacitors, and Battery–Supercapacitor Hybrid Devices. *ACS Applied Electronic Materials*, 10 mar. 2025.
- LV, T.; et.al. Nanocarbon-Based Materials for Flexible All-Solid-State Supercapacitors. Shanghai 200092, China. *Adv. Mater.* 2018, 1705489. DOI: 10.1002/adma.201705489
- MENDHE, A; PANDA, H.S. A review on electrolytes for supercapacitor device. 2023. Springer. DOI: 10.1007/s43939-023-00065-3
- MOURAD, E., et.al. Biredox ionic liquids: electrochemical investigation and impact of ion size on electron transfer. *Electrochimica Acta*, v. 206, p. 513–523, 2016. DOI:10.1016/j.electacta.2016.02.211
- MUCHAKAYALA, R., et.al. Development and supercapacitor application of ionic liquid-incorporated gel polymer electrolyte films. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, v. 59, p. 79–89. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.10.009
- NTIM, S. A., et. al.. Size dependent aqueous dispersibility of carboxylated multiwall carbon nanotubes. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012. 14(10), p. 2772. DOI:10.1039/c2em30405h
- Oliveira, P., S. C., et.al. PIL/IL gel polymer electrolytes: the influence of the IL ions on the properties of solid-state supercapacitors. *European Polymer Journal*, 2018. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2018.09.024
- ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- ORTEGA, P. F. R., et.al. Improving supercapacitor capacitance by using a novel gel nanocomposite polymer electrolyte based on nanostructured SiO₂, PVDF and imidazolium ionic liquid. *Electrochimica Acta*, v. 188, p. 809–817, 2016. DOI:10.1016/j.electacta.2015.12.056
- PEREIRA, N. das M., et.al. Graphene oxide – Ionic liquid composite electrolytes for safe and high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 259, p. 783–792, 2018. DOI:10.1016/j.electacta.2017.10.124
- ROLDÁN, S. An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 2, p. 1084–1092, 2015. DOI:10.1039/c4cp05124f
- SARAVANAN, N., et.al. In-situ electrochemical immobilization of [Mn(bpy)₂(H₂O)₂]²⁺ complex on MWCNT modified electrode and its electrocatalytic H₂O₂ oxidation and reduction reactions: A Mn-Pseudocatalase enzyme bio-mimicking electron-transfer functional model. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 812, p. 10–21, 2018. doi:10.1016/j.jelechem.2018.01.041

ŞAHİN, M.E.; Blaabjerg, F.; Sangwongwanich, A. A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. *Energies* 2022, 15, 674. <https://doi.org/10.3390/en15030674>

SHAO, Y.; *et.al.* Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *American Chemical Society*. 2018. 118, 9233–9280. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00252

SIM, L. N., MAJID, S. R., AROF, A. K. FTIR studies of PEMA/PVdF-HFP blend polymer electrolyte system incorporated with LiCF₃SO₃ salt. *Vibrational Spectroscopy*, v. 58, p. 57–66, 2012. DOI:10.1016/j.vibspec.2011.11.005

TEO, L. P.; BURAIDAH, M. H.; AROF, A. K. Development on Solid Polymer Electrolytes for Electrochemical Devices. *Molecules*, v. 26, n. 21, p. 6499, 28 out. 2021.

TIRUYE, G.A., *et al.* All-solid state supercapacitors operating at 3.5 V by using ionic liquid based polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 2015. 279, p. 472–480. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.039

TIRUYE, G.A., *et al.*, Performance of solid state supercapacitors based on polymer electrolytes containing different ionic liquids. *Journal of Power Sources*, 2016. 326: p. 560-568. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.044

TRIGUEIRO, J. P. C., *et al.* Purity Evaluation of Carbon Nanotube Materials by Thermogravimetric, TEM, and SEM Methods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007. 7(10), p. 3477–3486. DOI:10.1166/jnn.2007.831

YADAV, N.; *et.al.* Nonaqueous, Redox-Active Gel Polymer Electrolyte for High-Performance Supercapacitor. 2019, 7.

YADAV, N.; HASHMI, S. A. Energy enhancement of quasi-solid-state supercapacitors based on a non-aqueous gel polymer electrolyte via a synergistic effect of dual redox additives diphenylamine and potassium iodide. *Journal of Materials Chemistry*, v. 8, p. 18266–18379, 2020. DOI: 10.1039/d0ta06331b

YADAV, N.; YADAV, N.; HASHMI, S. A. High-Energy-Density Carbon Supercapacitors Incorporating a Plastic-Crystal-Based Nonaqueous Redox-Active Gel Polymer Electrolyte. *ACS Applied Energy Materials*, v. 4, n. 7, p. 6635–6649, 2021. DOI: 10.1021/acsaem.1c00703

WINTER, M., BRODD, R. J. . What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *ChemInform*, 2004, 35(50). DOI:10.1002/chin.200450265

WU, K. *et.al.* Incombustible solid polymer electrolytes: A critical review and perspective, v. 93, p. 264, jun. 2024.

ZHAO, Z., *et.al.* Advances of solid polymer electrolytes with high-voltage stability, v. 7. 100364. apr. 25. DOI: 10.1016/j.nxmater.2024.100364

ZHONG, C., *et.al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2018. 44(21), 7484–7539. DOI: 10.1039/c5cs00303b