

**AVALIANDO ELETRÓLITOS ELETROATIVOS NO DESENVOLVIMENTO DE
SUPERCAPACITORES DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA**

Luiz Ribeiro Matheus, UNESP - ribeiro.matheus@unesp.br

Dr. Adriano dos Santos, UNESP - adriano.santos1@unesp.br

Dra. Thamyres F. Messa, UNESP - fmm.thamyres@gmail.com

Dr. Thiago Dias, UNESP - t.dias@unesp.br

Prof. Dr. Paulo R. Bueno, UNESP - paulo-roberto.bueno@unesp.br

RESUMO

Este trabalho avalia a capacitância, a densidade de energia e a ciclagem (retenção da capacitância após 1000 ciclos de carga/descarga galvanostática) de supercapacitores de dupla camada elétrica contendo a espécie eletroativa $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em diferentes eletrólitos aquosos, e compará-los com os dispositivos desenvolvidos sem essa espécie. Por meio dos resultados de voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática, foi possível observar aumento relativo na capacitância e na energia de, no mínimo, 23% e 22%, respectivamente, sem perda considerável na retenção da capacitância. Este trabalho evidencia o potencial uso dessa espécie eletroativa no desenvolvimento de dispositivos comerciais de maior energia.

Palavras-chave: Supercapacitor; Carvão ativado; Íon hexacianoferrato(III).

INTRODUÇÃO

Supercapacitores são componentes elétricos promissores no desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia, e tem atraído considerável atenção da comunidade científica devido à sua rápida carga/descarga, relativa alta densidade de energia e potência, e grande retenção da capacitância após elevada ciclagem, características essenciais em aplicações como armazenamento de energia elétrica proveniente de fontes intermitentes (como a energia solar e eólica), veículos elétricos (aceleração e frenagem regenerativa) e regulação da rede elétrica (Sahin et al. 2019).

Em sua configuração clássica, os supercapacitores são formados por dois eletrodos, separador, e solução eletrolítica (Poonam et al. 2019). Os eletrodos são constituídos pelo material ativo, que possibilita o armazenamento de carga, e pelo coletor de corrente elétrica, que é um material condutor com função de apenas entregar ou coletar carga elétrica do material ativo. Os supercapacitores podem ser classificados de acordo com o seu mecanismo de

armazenamento de energia (González et al. 2016). Eles podem ser supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLCs, do inglês *Electric double layer capacitors*) e pseudocapacitores. Supercapacitores de dupla camada elétrica são baseados em materiais porosos de alta área superficial específica ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), em que o armazenamento está relacionado com a formação de uma dupla camada elétrica entre o material ativo e íons presentes no eletrólito. Diferentes dos EDLCs, os pseudocapacitores, que apresentam maior densidade de energia do que EDLCs, são dispositivos que aproveitam reações faradáticas de espécies presentes no material ativo para o armazenamento de carga, e podem ser desenvolvidos a partir de polímeros eletroativos e óxidos metálicos (U. Gazal et al. 2018).

Uma forma de aumentar a densidade de energia de EDLCs é por meio do uso de eletrólitos contendo espécies eletroativas (Zhang et al. 2020), uma vez que o armazenamento de carga não ocorreria apenas pela formação da dupla camada elétrica, mas também pelo processo faradáico proveniente da espécie eletroativa em solução. Dentre as espécies eletroativas, o íon ferricianeto ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) se apresenta como candidato promissor por possuir relativa estabilidade e reversibilidade eletroquímica (Zhang et al. 2020), apresentando potencial uso para o desenvolvimento de dispositivos comerciais de maior energia. Neste contexto, esse trabalho tem como objetivos avaliar as mudanças na capacitância, densidade de energia e retenção da capacitância com a adição da espécie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em diferentes eletrólitos aquosos.

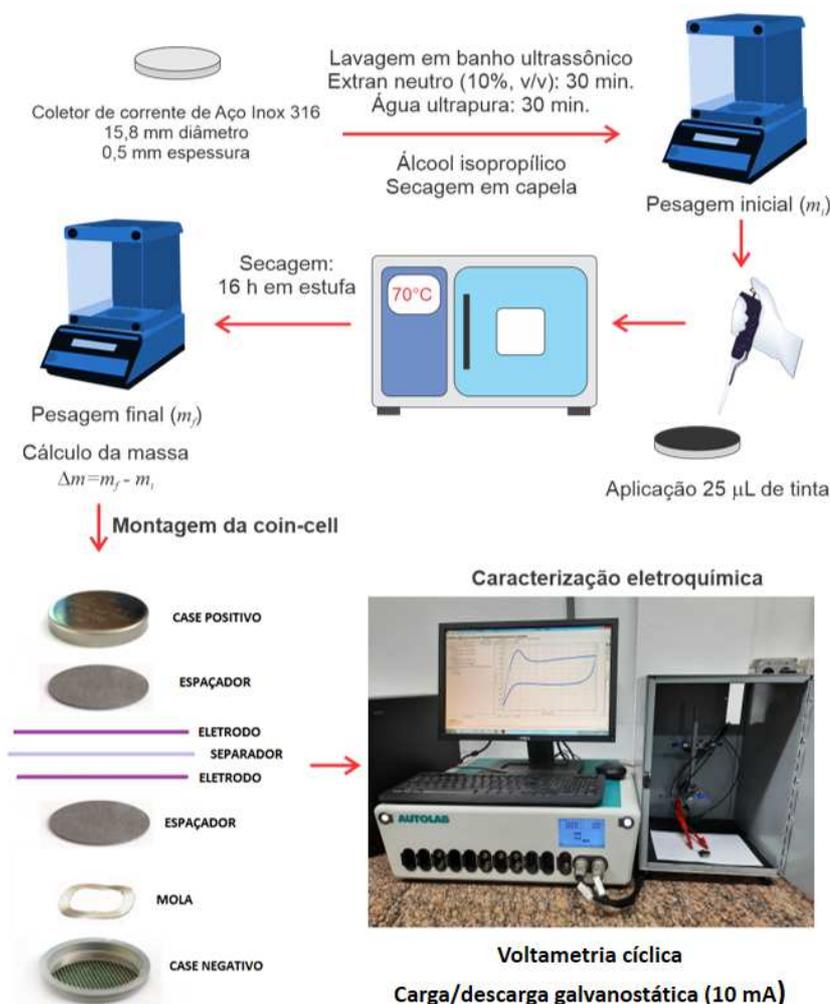
METODOLOGIA

Os eletrodos foram obtidos por meio da aplicação da tinta à base de carvão ativado em coletores de corrente de aço inox 316 (0,2 mm de espessura, 15,8 mm de diâmetro) previamente limpos com Extran® neutro (10%, v/v em água ultrapura), seguido de água ultrapura (Milli-Q, $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C) e álcool isopropílico (Figura 1). A tinta foi preparada pela dispersão, em NMP (N-metilpirrolidona, Sigma), de carvão ativado (Kuraray YP-80F), fluoreto de polivinilideno (PVDF, Sigma) e carbon black (Columbian Chemicals Co) na proporção em massa seca de 85%, 5% e 10%, respectivamente. Após a aplicação da tinta sobre os eletrodos, eles foram secos em estufa a 70°C por 16 h. Após etapa de secagem, os eletrodos foram montados numa célula tipo coin-cell CR2032, utilizando filtro de papel Whatman nº1 como separador e eletrólitos aquosos de 1 M KOH (Sigma), NaNO_3 ou 1 M Na_2SO_4 (Sigma), contendo ou não ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Sigma) nas concentrações de 0,1 M,

0,5 M ou 1,0 M. Após a montagem, a coin-cell foi fechada utilizando prensa hidráulica manual, com pressão de até 1000 psi.

As técnicas de voltametria cíclica (VC) e carregamento/descarregamento galvanostático foram utilizadas para a determinação da capacitância e energia do dispositivo (Zhang e Pan, 2015). A capacitância foi normalizada pela massa da tinta seca sobre um coletor de corrente (Cs) ou os dois coletores (C), enquanto a energia foi normalizada pela massa de tinta seca dos dois coletores. Para verificação da retenção da capacitância, as amostras foram avaliadas por 1000 ciclos. Os ensaios foram realizados em replicatas, sendo que os resultados são reportados como média e desvio-padrão. A Figura 1 apresenta o processo de montagem e avaliação eletroquímica dos dispositivos avaliados.

Figura 1. Processo de montagem dos supercapacitores no formato coin-cell e avaliação eletroquímica.



RESULTADOS E DISCUSSÕES

Observa-se, na Figura 2, a presença de picos de corrente em aproximadamente 0,08 V nos dispositivos contendo espécie eletroativa, que são atribuídos ao seu processo de oxirredução. Como a área da curva no voltamograma é proporcional à capacitância, observa-se um aumento mínimo de 23% da capacitância e 22% da energia. Ensaios de carga/descarga mostraram retenção acima de 75%, exceto para o caso do de 1 M NaNO₃ contendo 1 M de [Fe(CN)₆]³⁻, com mínimo de 64% (Tabela 1).

Figura 2. A-C. Exemplos de curvas de voltametria cíclica obtidas para os dispositivos desenvolvidos em diferentes eletrólitos contendo ou não a espécie eletroativa. D. Exemplos de curva de carga/descarga galvanostática obtida utilizando o eletrólito NaNO₃ a 1 M contendo 1 M de [Fe(CN)₆]³⁻. São mostrados o primeiro e o milésimo ciclo.

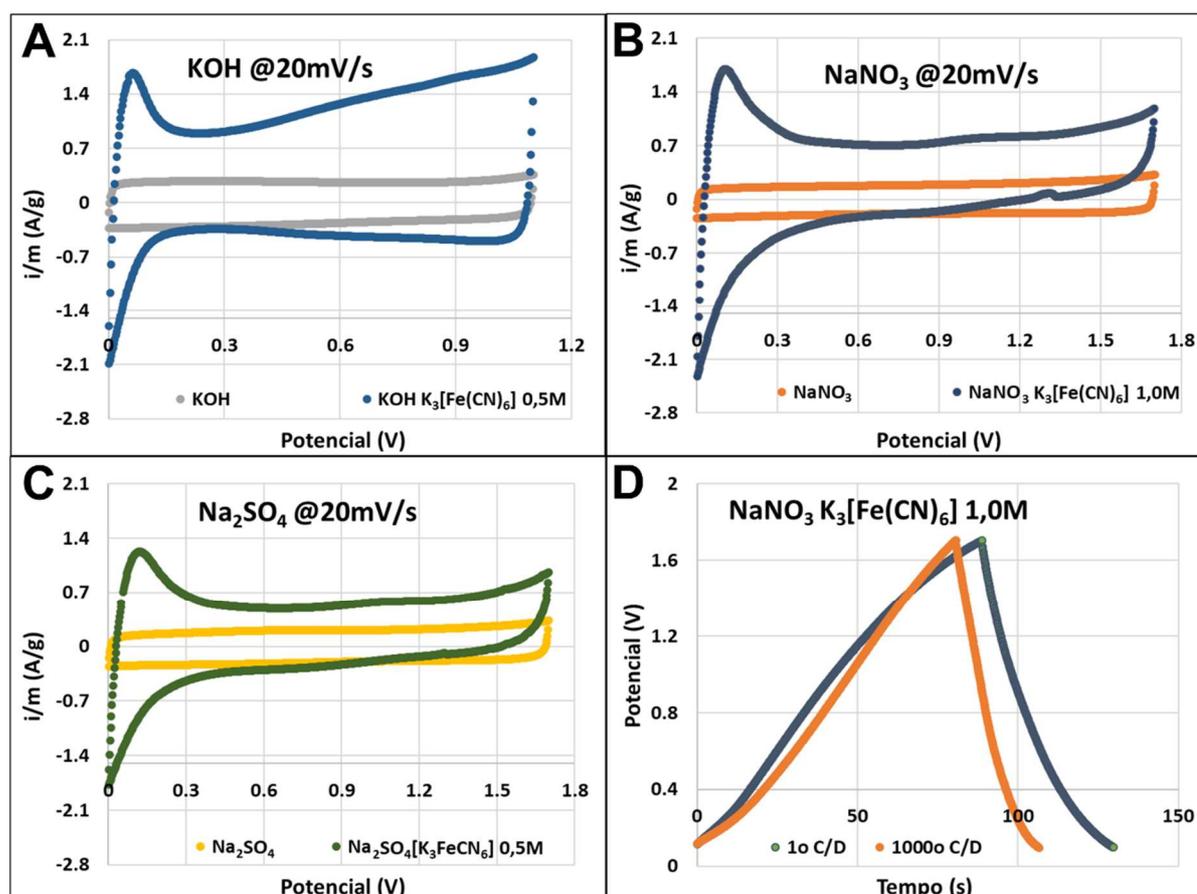


Tabela 1. Resultados de capacitância (F/g), densidade de energia (W.h/Kg), capacitância específica do material ativo (F/g) e retenção da capacitância para os diferentes dispositivos.

Amostra	Capacitância C (F/g)	Densidade de Energia (W.h/Kg)	Cs (F/g)	Retenção da capacitância
KOH 1M	15,3 ± 0,6	2,6 ± 0,1	64 ± 4	> 95%
KOH 1M + [Fe(CN) ₆] ³⁻ 0,1M	19,4 ± 0,3	3,25 ± 0,06	84 ± 3	> 95%
KOH 1M + [Fe(CN) ₆] ³⁻ 0,5M	28,3 ± 0,1	4,75 ± 0,03	108 ± 4	> 75%
Na ₂ SO ₄ 1M	12,2 ± 0,6	4,9 ± 0,3	58 ± 1	> 95%
Na ₂ SO ₄ 1M [Fe(CN) ₆] ³⁻ 0,1M	18,8 ± 0,9	7,5 ± 0,3	73 ± 6	> 95%
Na ₂ SO ₄ 1M [Fe(CN) ₆] ³⁻ 0,5M	18,1 ± 0,5	7,39 ± 0,08	79 ± 1	> 75%
NaNO ₃ 1M	11,1 ± 0,1	4,5 ± 0,1	49 ± 1	> 95%
NaNO ₃ 1M + [Fe(CN) ₆] ³⁻ 0,1M	13,7 ± 0,3	5,5 ± 0,1	53 ± 1	> 95%
NaNO ₃ 1M + [Fe(CN) ₆] ³⁻ 0,5M	17,2 ± 0,8	6,9 ± 0,3	69 ± 3	> 75%
NaNO ₃ 1M + [Fe(CN) ₆] ³⁻ 1,0M	21,5 ± 0,3	8,6 ± 0,1	86 ± 1	> 64%

CONCLUSÃO

Os resultados apresentados evidenciam que é possível aumentar a capacitância, a densidade de energia e a capacitância específica com o uso do íon [Fe(CN)₆]³⁻ em eletrólitos aquosos no desenvolvimento de EDLCs.

REFERÊNCIAS

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

Najib, S., Erdem, E., 2019. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review. Nanoscale Advances 1(8), 2817-2827.

Poonam, Sharma, K., Arora, A., Tripathi, S.K., 2019. Review of supercapacitors: Materials and devices. Journal of Energy Storage 21, 801-825.

Sahin, M.E., Blaabjerg, F., Sangwongwanich, A. A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. *Energies* 2022, 15, 674.

U. Gazal, I. Khan, M.A. Usmani, A.H. Bhat. Modification of polymer nanocomposites and significance of ionic liquid for supercapacitor application *Polymer-Based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, Woodhead Publishing (2018), 315-332.

Zhang, L., Yang, S., Chang, J., Zhao, D., Wang, J., Yang, C., Cao, B., 2020. A Review of Redox Electrolytes for Supercapacitors. *Frontiers in Chemistry* 8, 413.

Zhang, S., Pan, N., 2015. Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials* 5(6), 1401401.