



Desenvolvimento de Eletrólitos Poliméricos Géis Redox à Base de Vermelho de Alizarina e 4-Hidroxi-Tempo para aplicação em Supercapacitores

Maria C. O. Rodrigues¹ (G), Maria E. F. R. Antunes¹ (G), Fábio S. L. Ferreira^{1,3} (G), Rodrigo R. Lavall^{2,3} (PQ), João P. C. Trigueiro^{1,3} (PQ)

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Departamento de Química, Belo Horizonte, MG, Brasil.

²Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Departamento de Química, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano), UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil

Email: mariaclara.oliveirarod@gmail.com; joao.trigueiro@cefetmg.br

RESUMO

Eletrólitos poliméricos em gel destacam-se pela boa condutividade iônica, estabilidade térmica e mecânica, além da viabilidade de aplicação em dispositivos sólidos. A adição de moléculas redox ativas a esses eletrólitos sólidos proporciona ganhos significativos no desempenho de supercapacitores híbridos. Neste trabalho, foram desenvolvidos dois eletrólitos poliméricos gel redox-ativos, utilizando as moléculas Vermelho de Alizarina (ALZ) e 4-Hidroxi-Tempo (TEMPO) como espécies redox, o polímero PVDF como matriz polimérica e o líquido iônico (TFSI) como condutor iônico. Foram preparadas diferentes proporções das moléculas redox para a produção de filmes pelo método de *casting* e posterior secagem, visando o estudo da condutividade elétrica. As concentrações em massa com melhor desempenho para cada material, foram caracterizadas por técnicas eletroquímicas em célula de três eletrodos, utilizando como eletrodo de trabalho uma dispersão de nanotubo de carbono em água. Os resultados demonstraram ampla janela de estabilidade eletroquímica, gráficos com perfis característicos de supercapacitores híbridos e valores promissores de capacitância.

Eletrólito Sólido, Supercapacitor, Espécies Redox-Ativas, Líquido Iônico.

Introdução

Nos últimos anos, os supercapacitores (SC) se destacaram como dispositivos de armazenamento de energia devido à sua alta densidade de potência, longa vida útil e baixo custo (1). No entanto, esses dispositivos ainda apresentam limitações quanto à densidade de energia. O eletrólito é responsável pelo transporte iônico durante o processo de carga e descarga do SC. Os eletrólitos aquosos são amplamente utilizados, mas apresentam desvantagens como pequena janela eletroquímica, risco de vazamento, corrosão e baixa estabilidade térmica (2). Nesse contexto, os eletrólitos poliméricos géis surgem como alternativas promissoras aos eletrólitos aquosos, pois possibilitam a incorporação de líquidos iônicos em uma matriz polimérica. Eles oferecem boa condutividade iônica, maior estabilidade térmica e mecânica, possibilitando a preparação de dispositivos sólidos e flexíveis (2). Além disso, esses eletrólitos apresentam uma maior janela de potencial. A incorporação de aditivos redox aos eletrólitos géis é uma estratégia eficaz para aumentar a densidade de energia dos SCs, já que essas espécies fornecem um aumento da capacitância específica através de mecanismos faradaicos (2). Dessa forma, o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos géis contendo moléculas redox ativas, como alizarina e TEMPO, representa uma abordagem promissora para a fabricação de supercapacitores sólidos com possível aplicação em dispositivos flexíveis.

Experimental

Preparação dos eletrólitos poliméricos géis redox ativos

Foram preparados dois sistemas de eletrólitos poliméricos, utilizando como moléculas redox ativas o vermelho de alizarina e o 4-Hidroxi-Tempo 97%. Ao polímero PVDF-HFP (poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluorpropileno)), adicionou-se diferentes concentrações em massa das moléculas redox ativas (0 a 10% m m⁻¹), que foram dissolvidas em dimetilformamida (DMF). Utilizou-se o líquido iônico (1-metil-1-propilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida), na proporção 80 % (m m⁻¹), sob atmosfera inerte de nitrogênio. Os filmes foram preparados empregando-se a técnica de *casting* com secagem em estufa a vácuo. Os filmes foram caracterizados quanto à condutividade elétrica e janela de estabilidade eletroquímica.

Preparação do eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho foi preparado a partir de uma dispersão de nanotubo de carbono funcionalizado em água destilada (1 mg mL⁻¹). A dispersão foi gotejada sobre a superfície de um disco de ouro sob aquecimento.

Preparação da célula de três eletrodos

Os eletrólitos foram gotejados sobre o eletrodo de nanotubo de carbono, sob aquecimento. Realizou-se a montagem da célula eletroquímica de três eletrodos em atmosfera inerte, utilizando-se um



contra eletrodo de grafite e um fio de prata como eletrodo de pseudo referência. A célula foi caracterizada por voltametria cíclica (VC), carga e descarga galvanostática (CDG) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Resultados e Discussão

A partir das medidas de condutividade para todos os filmes preparados, escolheu-se o sistema PVDF+ALZ 6% m m⁻¹ e PVDF+TEMPO 8% m m⁻¹, que apresentaram uma maior condutividade elétrica a 25 °C (3,75 e 5,83 mS cm⁻¹, respectivamente). A voltametria de varredura linear (LSV) foi utilizada para determinar a janela de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos. O eletrólito contendo ALZ e TEMPO apresentaram uma janela de 2,4 e 1,8 V, respectivamente. Como observado na Figura 1, os materiais apresentaram ampla faixa de potencial de trabalho.

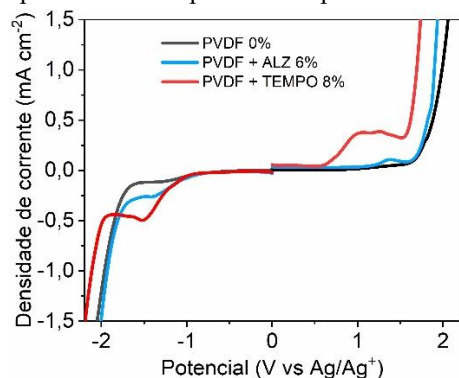


Figura 1. Gráfico de LSV a 5 mV s⁻¹ para os eletrólitos.

As medidas de VC e de CDG apresentaram perfis característicos de armazenamento eletrostático de carga, e picos de oxidação e redução associados às moléculas redox. Esses resultados confirmam a presença de mecanismos eletrostáticos e faradaicos.

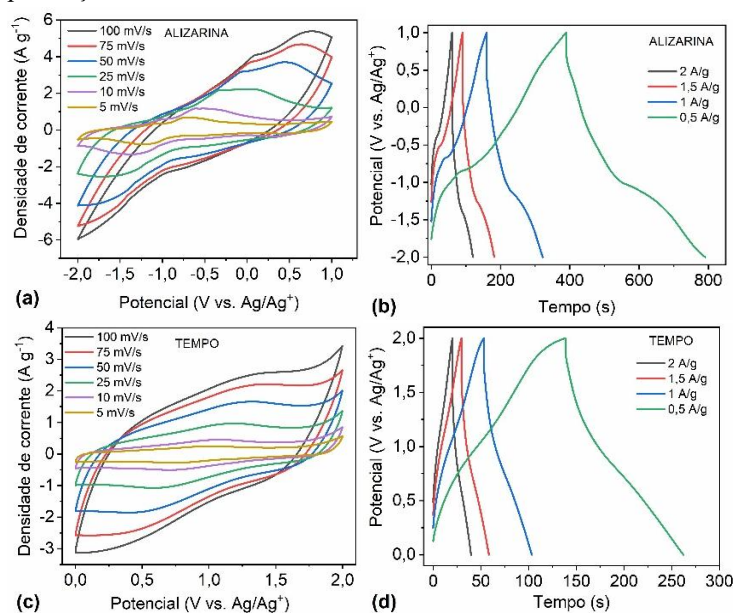


Figura 2. Caracterizações eletroquímicas. (a) VC e (b) CDG da célula contendo ALZ. (c) VC e (d) CDG da célula contendo TEMPO.

A partir das curvas de carga e descarga galvanostática, foi possível determinar os valores de capacitância em diferentes densidades de corrente. Na densidade de 0,25 A g⁻¹, os eletrólitos redox-ativos apresentaram capacitâncias específicas de 61,8 F g⁻¹ para a Alizarina e 36,6 F g⁻¹ para o TEMPO. O sistema contendo alizarina apresentou um melhor desempenho, mas ambos os materiais apresentaram valores promissores. A Figura 3 apresenta os valores de capacitância obtida para os sistemas em diferentes densidades de corrente.

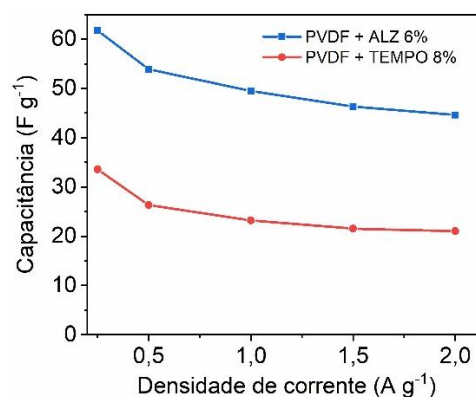


Figura 3. gráfico de rate capability as células estudadas.

Conclusões

Os eletrólitos poliméricos gel redox ativos desenvolvidos apresentaram bons valores de condutividade a 25 °C com uma ampla janela de estabilidade eletroquímica. Além disso, foi possível obter valores promissores de capacitância específica de 61,8 F g⁻¹ para a Alizarina e 36,6 F g⁻¹ para o TEMPO a 0,25 A g⁻¹, evidenciando o potencial dos sistemas para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, CEFET-MG, UFMG e CTNano.

Referências

1. N. Yadav; N. Yadav; S. A. Hashmi, *J. Power Sources* 2020, 451, 227771.
2. A. A. Hor; N. Yadav; S. A. Hashmi, *ACS Appl. Energy Mater.* 2022, 5, 7627–7641.