



Nanocompósito Híbrido de MOF (Ni-BDC) e Aerogel de Grafeno como Material de Eletrodo de Alto Desempenho para Supercapacitores

Ana L. F. Maia (G)^{1*}, Felipe S. Medeiros (PG)², Rodrigo L. Lavall (PQ)^{2,3}, Raquel V. Mambrini (PQ)¹, João P. C. Trigueiro(PQ)^{1,3}

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

²Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31270-901

³Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno CTNano/UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31310-270

Email: anafmaia12@gmail.com

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo comparativo da eficiência eletroquímica entre dois aerogéis à base de óxido de grafeno, sintetizados por rotas distintas: um mantido em solução (AES) e outro submetido a liofilização (AEL). O aerogel em solução foi utilizado diretamente na síntese *in situ* da rede metalorgânica de níquel (Ni-BDC MOF), enquanto o aerogel liofilizado foi funcionalizado por impregnação da mesma MOF, seguida de tratamento térmico. As propriedades eletroquímicas dos compósitos foram avaliadas por voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática. Os resultados revelaram desempenho superior para o material baseado no AES, que apresentou maior capacitância específica, melhor reversibilidade e atividade eletroquímica mais eficiente.

Palavras-chave: supercapacitores, redes metalorgânicas, óxido de grafeno, aerogel

Introdução

A crescente demanda por fontes de energia limpas e sustentáveis tem impulsionado pesquisas voltadas ao desenvolvimento de dispositivos de armazenamento energético de alta eficiência, considerando os impactos ambientais adversos associados às fontes não renováveis. Nesse cenário, os supercapacitores (SCs) emergem como tecnologias promissoras de armazenamento eletroquímico, destacando-se pela elevada densidade de potência, rápida capacidade de carga e descarga, além da notável ciclabilidade. Dentre os materiais investigados para o aprimoramento do desempenho desses dispositivos, as redes metalorgânicas (MOFs) têm recebido grande atenção. Constituídas por íons metálicos coordenados a ligantes orgânicos, elas apresentam características estruturais vantajosas, como alta área superficial específica, porosidade bem definida, estabilidade térmica e química, tornando-as candidatas promissoras para aplicação em eletrodos de SCs [1].

Experimental

Síntese dos aerogéis de grafeno

A preparação dos aerogéis de grafeno foi realizada a partir da mistura de uma dispersão aquosa de óxido de grafeno (2 g L^{-1}), ácido ascórbico como agente redutor e hidróxido de amônio, até ajuste do pH para 10. A suspensão foi submetida à agitação constante por 5 min, seguida de tratamento térmico sequencial em estufa: 80°C por 2 horas; 180°C por 1 hora e 80°C *overnight*. Durante todo o processo, os aerogéis permaneceram imersos na solução. A síntese foi repetida para reprodutibilidade e, ao final, os materiais foram submetidos à liofilização, resultando em duas amostras distintas: aerogel em solução (AES) e aerogel liofilizado

(AEL).

Síntese da MOF na presença do aerogel em solução (AES)

A síntese da MOF de níquel foi realizada por metodologia *in situ*, utilizando o aerogel em solução diretamente na reação. Para isso, foi realizada a adição controlada, gota a gota, de uma solução de nitrato de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a uma solução de ácido tereftálico previamente dissolvido em dimetilformamida (DMF) contendo discos de AES de $0,78 \text{ cm}^2$. A mistura reacional foi submetida a tratamento hidrotermal a 120°C por 48 h. Após esse período, os materiais obtidos foram secos em estufa a 80°C por 1 h, formando os compósitos MOF/AES.

Impregnação da MOF no aerogel liofilizado

A impregnação da MOF de níquel no AEL foi realizada por meio de sucessivas etapas de imersão. Inicialmente, a MOF foi dispersa em etanol com auxílio de ultrassom de ponta. O aerogel liofilizado $0,78 \text{ cm}^2$ foi então submerso nesta suspensão e seco sob vácuo em estufa a 60°C . Em seguida, novo volume de etanol foi adicionado, repetindo-se o processo por cinco ciclos consecutivos. Ao término da impregnação, o material final foi calcinado a 900°C por 3 h sob atmosfera de nitrogênio.

Preparo dos eletrodos

Ambos os materiais foram previamente macerados para a preparação dos slurries, adotando-se uma proporção mássica de 9,5:0,5 entre o material ativo e o polímero ligante, o difluoreto de polivinilideno (PVDF), respectivamente. As suspensões obtidas foram cuidadosamente depositadas por gotejamento sobre discos condutores de níquel, utilizados como coletores de corrente,



originando os eletrodos de trabalho. Posteriormente, os eletrodos foram integrados a um sistema eletroquímico de três eletrodos, no qual um tarugo de grafite atuou como contra eletrodo, um fio de Ag foi usado como pseudo referência e uma solução aquosa de (KOH) 3 mol L⁻¹ foi utilizada como eletrólito. A MOF Ni-BDC foi estudada por técnicas de caracterização térmica, morfológica e espectroscópica.

Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos eletrodos compósitos foi realizada a partir das técnicas de voltametria cíclica (VC), impedância eletroquímica (IE) e de carga e descarga galvanostática (CDG). Para a VC foi utilizado uma janela de potencial de 0,0V a 0,6V com velocidades de varredura de 5 a 100 mV s⁻¹. Para a CDG foi utilizado o mesmo potencial da VC, com densidades de corrente de 3,00 a 6,00 A g⁻¹ para os AES e 0,25 a 1,25 A g⁻¹ para o AEL.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o difratograma de raio-X da MOF de Ni-BDC. A posição dos principais picos apresentou concordância satisfatória com os dados padrão disponíveis (CCDC no. 638866), o que confirma a formação de estruturas de Ni-BDC. Os padrões de difração obtidos revelam picos bem definidos e de elevada intensidade, o que evidencia a alta cristalinidade do material.

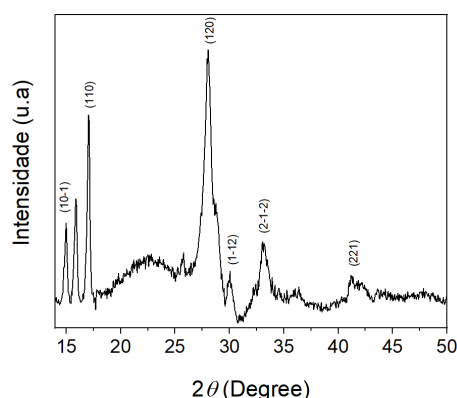


Figura 1. Difração de Raio X (DRX) da MOF Ni-BDC.

A partir das curvas obtidas por VC (Figura 2a), verificou-se que a área delimitada pelas curvas referentes ao material AES é significativamente superior à do aerogel liofilizado (AEL), evidenciando maior capacitância específica e melhor desempenho eletroquímico. Os valores de capacitância específica determinados em diferentes densidades de corrente são apresentados na Tabela 1.

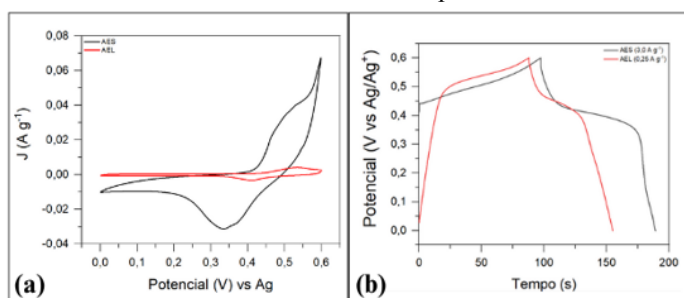


Figura 2. (a) VC em velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹; (b) CDG a 3,0 A g⁻¹ para o AES e a 0,25 A g⁻¹ para o AEL.

As curvas de CDG (Figura 2b) do AES revelaram tempos de carga/descarga mais prolongados, bem como uma maior eficiência coulômbica (>95%) para todas as densidades de corrente, corroborando o desempenho eletroquímico superior em relação ao AEL.

Tabela 1. Valores de densidade de corrente (A g⁻¹) e capacitância (F g⁻¹) correspondentes.

Aerogel liofilizado		Aerogel em solução	
Densidade de corrente	Capacitância	Densidade de corrente	Capacitância
0,25	35,6	3,00	597,3
0,50	34,3	3,50	603,0
0,75	33,9	4,00	611,1
1,00	33,7	4,50	621,3
1,25	33,7	5,00	628,9
1,50	33,7	5,50	627,8
-	-	6,00	635,8

A capacidade reversível do AES sob diferentes densidades de corrente está apresentada na Figura 3. Observou-se que, com o aumento da densidade de corrente, ocorreu uma redução progressiva na capacitância específica do eletrodo. Ao retornar a densidade de corrente para 3,0 A g⁻¹ após 240 ciclos (30 ciclos em cada densidade), a retenção de capacitância permaneceu em 77,3%, evidenciando a boa reversibilidade eletroquímica do material.

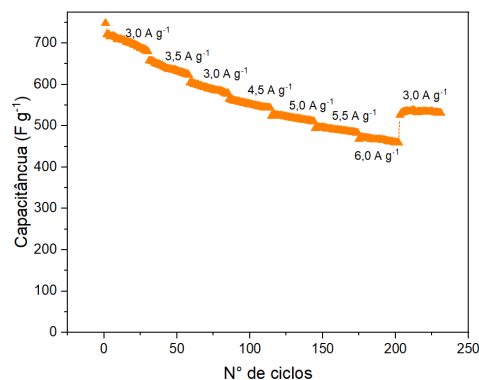


Figura 3. Capacidade reversível do AES em diferentes densidades.

Conclusões

O aerogel em solução apresentou resultados mais significativos, conforme evidenciado nos testes de voltametria cíclica e de carga e descarga, apresentando uma maior capacitância específica e melhor desempenho eletroquímico. Além disso, o material mostrou uma boa capacidade de reversibilidade eletroquímica, tendo uma retenção de capacitância de 77,3%.

Agradecimentos

CNPQ, FAPEMIG, CEFET-MG, UFMG, CTNano

Referências

1. Anand, S *et al.* Springer. **2023**, 29, 4437–4467