



## ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS GÉIS REDOX-ATIVOS BASEADOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES SÓLIDOS

Fábio S. L. Ferreira<sup>1,2\*</sup>(G), Danielle D. Justino<sup>1,3</sup>(PQ), Felipe S. Medeiros<sup>3</sup>(PQ), Rodrigo L. Lavall<sup>2,3</sup>(PQ), João Paulo C. Trigueiro<sup>1,2</sup>(PQ)

email: fabiosilmarovi@hotmail.com\*; justinodanielle@gmail.com; fsmedeirs@gmail.com; helioribeiro@hotmail.com; rodrigollavall@gmail.com; joao.trigueiro@cefetmg.br

<sup>1</sup>Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 30.480-000

<sup>2</sup>Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno, CTNano, UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31.310-270

<sup>3</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31.270-901

### RESUMO

A crescente demanda por novas fontes de armazenamento de energia sustentáveis e eficientes impulsiona a pesquisa por novos materiais aplicáveis em dispositivos inovadores. Neste trabalho, foram desenvolvidos e caracterizados eletrólitos poliméricos géis redox-ativos (EPGRs) à base do polímero PVDF-HFP, do líquido iônico TES-TFSI e aditivos-redox, KI e AQ, em concentrações de (0, 2, 4, 6, 8 e 10)%  $\text{mm}^{-1}$  para a aplicação em supercapacitores. O nanomaterial de carbono *f*-MWCNT foi empregado como material de eletrodo. Os filmes poliméricos obtidos apresentaram boas propriedades elétricas, com destaque para a concentração de 4% de cada aditivo, sendo a mais condutora para ambos sistemas. Um supercapacitor birredox montado com esses eletrólitos alcançou 6,1 F  $\text{g}^{-1}$  de capacitância, 4,9 Wh  $\text{kg}^{-1}$  de densidade de energia e 720 W  $\text{kg}^{-1}$  de potência, em 0,75 A  $\text{g}^{-1}$  com eficiência coulômbica >97% em todas densidades empregadas. Esses resultados indicam o potencial dos EPGRs em dispositivos flexíveis.

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

### Introdução

O crescimento contínuo da demanda energética global, aliado à necessidade de tecnologias mais sustentáveis, tem impulsionado o avanço de novos sistemas de armazenamento de energia. Nesse contexto, os supercapacitores (SCs) têm se destacado por apresentarem elevada densidade de potência, excelente estabilidade ciclável e tempos de carga extremamente rápidos<sup>1</sup>. Nos SCs, o eletrólito desempenha um papel fundamental, não apenas na condução iônica, mas também na definição da janela de operação eletroquímica do dispositivo<sup>2</sup>. Dentre as inovações recentes, destacam-se os eletrólitos poliméricos em gel redox-ativos (EPGRs), compostos por uma matriz polimérica, um condutor iônico e espécies redox-ativas. Esses sistemas têm ganhado relevância devido à sua elevada flexibilidade e capacidade de armazenamento<sup>3</sup>. A incorporação de líquidos iônicos (LIs) como condutores iônicos nestes géis tem se mostrado particularmente promissora, em virtude de sua ampla estabilidade eletroquímica, baixa toxicidade e maior segurança operacional, configurando-se como alternativas viáveis aos eletrólitos aquosos e orgânicos<sup>2,3</sup>.

Essa abordagem tem potencial para viabilizar o desenvolvimento de supercapacitores flexíveis, de alto desempenho, com densidade de energia e potência superiores

### Experimental

#### *Preparo dos eletrodos*

Os eletrodos de *f*-MWCNT foram preparados por dispersão do nanomaterial em água destilada (1 mg  $\text{mL}^{-1}$ ), seguida de ultrassonicação em banho por 1,5 h. A suspensão foi gotejada sobre discos de ouro (coletores de corrente), posicionados em chapa aquecida (~80 °C) para evaporação do solvente. A deposição foi controlada para obter um ganho de massa entre 1,0 e 1,5 mg.

#### *Preparo dos eletrólitos*

Os eletrólitos foram formulados com 80%  $\text{m m}^{-1}$  do líquido iônico bis(trifluorometilsulfonil)imida de trietilsulfônio (TES-TFSI), incorporado à matriz polimérica de PVDF-HFP. As espécies redox-ativas iodeto de potássio (KI) e antraquinona-2-sulfonato de sódio (AQ) foram adicionadas em concentrações de 0 a 10%  $\text{m m}^{-1}$ . A dimetilformamida (DMF) foi utilizada como solvente. O TES-TFSI foi manipulado sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ . Dois eletrólitos principais foram obtidos: TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ.



Após 12 h de agitação, as soluções foram gotejadas sobre os eletrodos de f-MWCNT em chapa aquecida (~100 °C), promovendo a evaporação do solvente e a formação in situ do eletrólito sobre o eletrodo.

#### Montagem das células de 3 eletrodos

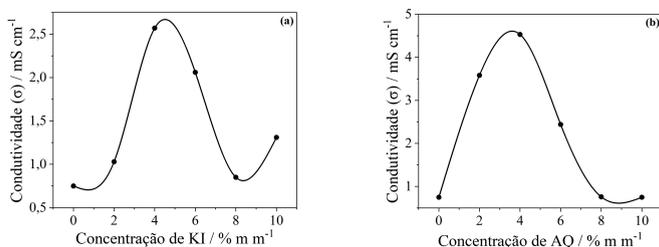
O sistema eletrodo-eletrólito preparado sob o coletor de corrente de ouro foi caracterizado eletroquimicamente por célula de três eletrodos no formato T, em que o sistema foi empregado como eletrodo de trabalho. Um contraeletrodo de grafite foi empregado para fechar o circuito.

#### Montagem da célula completa

A partir dos resultados obtidos com a célula de três eletrodos, foi montado um supercapacitor birredox (célula completa), utilizando o eletrólito contendo TES-TFSI/KI como católito e o TES-TFSI/AQ como ânólito.

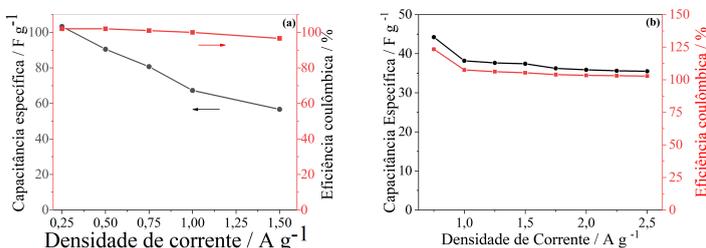
## Resultados e Discussão

Os resultados de condutividade para os dois filmes (Figura 1) evidenciaram um comportamento análogo, ou seja, com os filmes 4% m m<sup>-1</sup> dos aditivos redox apresentando uma maior condutividade.



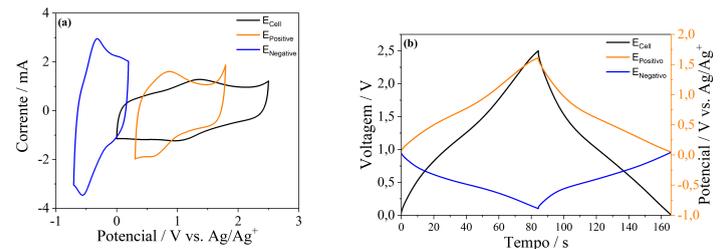
**Figura 1.** Condutividade iônica dos EPGR's em relação a concentração das espécies redox ativas a 25 °C para os eletrólitos de (a) TES-TFSI/KI e (b) TES-TFSI/AQ.

A célula de 3 eletrodos permitiu o estudo do comportamento redox dos EPGR's. O sistema de TES-TFSI/KI, apresentou resistência em série equivalente (RSE) na faixa de 200 Ω e capacitância específica na faixa de 80,7 F g<sup>-1</sup>. Já o sistema TES-TFSI/AQ, uma RSE na faixa de 40 Ω e capacitância específica na faixa de 885,8 F g<sup>-1</sup>. Os dois sistemas apresentaram alta eficiência coulômbica (>95%). Alguns desses resultados podem ser visualizados na Figura 2.



**Figura 2:** Gráfico de *rate capability* para os eletrólitos de (a) TES-TFSI/KI e (b) TES-TFSI/AQ.

A partir dos resultados obtidos na célula de 3 eletrodos, decidiu-se montar um supercapacitor birredox com os eletrólitos de TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ compondo o catodo e anodo da célula, respectivamente. Alguns dos resultados podem ser visualizados na Figura 3.



**Figura 3.** Medidas de (a) voltametria cíclica à 50 mV s<sup>-1</sup> e (b) carga e descarga galvanostática a 0,25 A g<sup>-1</sup> para o supercapacitor simétrico birredox (célula completa).

A Tabela 1 evidencia os resultados obtidos para o supercapacitor simétrico birredox em algumas densidades de corrente empregadas.

**Tabela 1.** Valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas galvanostáticas para o supercapacitor simétrico birredox.

Densidade de corrente (A g <sup>-1</sup> )	C <sub>cel.</sub> (F g <sup>-1</sup> )	ε (%)	RSE (Ω)	E (W h kg <sup>-1</sup> )	P (W kg <sup>-1</sup> )
1,25	5,7	98,6	52,4	4,4	1181,4
0,75	6,1	98,9	54,7	4,9	720,8
0,25	6,5	97,2	63,5	5,5	242,3

## Conclusões

Foi possível obter filmes flexíveis dos eletrólitos de TES-TFSI/KI e TES-TFSI/AQ, empregando 4% m m<sup>-1</sup> dos aditivos-redox, os quais foram empregados como católito e ânólito do supercapacitor simétrico birredox. O dispositivo alcançou uma capacitância específica de 6,1 F g<sup>-1</sup>; densidade de energia de 4,9 W h kg<sup>-1</sup> e densidade de potência de 720 W kg<sup>-1</sup> em 0,75 A g<sup>-1</sup>, com uma alta eficiência coulômbica (>97%) para todas densidades realizadas.

## Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CEFET-MG, UFMG e CTNano

## Referências

- SHAO, Y.; et.al. American Chemical Society. 2018. 118, 9233–9280.
- ZHONG, C., et.al. Chemical Society Reviews, 2018. 44(21), 7484–7539.
- TIRUYE, G.A., et al. Journal of Power Sources, 2015. 279, p. 472–480