

THIAGO DIAS

HIPER CAPACITOR MOLECULAR

Relatório de Pós-doutorado realizado na
Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Química, Araraquara.

Supervisor(a): Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno

Projeto de ID 4086, processo nº 3181-2021-CCP

Araraquara

2023

RESUMO

O sódio apresenta características eletroquímicas comparáveis ao lítio, no entanto possui reservas ilimitadas ao redor do planeta, baixo custo de exploração com baixo impacto ambiental. Supercapacitores de íon sódio tem ganho grande interesse devido à elevada densidade de energia, longo ciclo de vida e baixo custo. Em especial, tem se destacado materiais análogos do azul da prússia que possuem estrutura tridimensional de canais que permitem a entrada e saída de íons sódio. Neste trabalho de desenvolvimento tecnológico, foram estudados supercapacitores híbridos formados por eletrodos positivos a base de hexacianoferrato de cobalto (CoHCF), um material análogo ao azul da prússia, e eletrodos negativos a base de carvão ativado. Foram analisados dispositivos com eletrólitos de base aquosa e orgânica. Os resultados se mostraram bastante promissores exemplificados por capacitância específica de 339,2 F/g a 1,3 A/g. Este trabalho é parte de um conjunto de atividades de pesquisa e desenvolvimento, realizadas em parceria entre o Instituto de Química da UNESP de Araraquara e a empresa Nanum Nanotecnologia, focadas no desenvolvimento de soluções inovadoras de armazenamento de energia para aplicação estacionária ou para mobilidade humana e que estão inseridas na transição energética para uma economia com baixas emissões de carbono.

1. INTRODUÇÃO

O grande interesse comercial despertado pelas baterias de íon lítio, principalmente devido à sua aplicação em veículos elétricos, notebooks e smartphones, tem provocado uma enorme expectativa sobre como atender à crescente demanda pelo suprimento desse mineral. O lítio não é um elemento abundante na crosta terrestre, sua exploração tem um custo elevado e sua utilização em dispositivos armazenadores de energia, oferece importantes problemas de segurança. Por outro lado, o sódio, que apresenta características eletroquímicas similares ao lítio, possui reservas ilimitadas ao redor do planeta, baixo custo de exploração com baixo impacto ambiental (1).

O aumento da demanda por dispositivos de armazenamento de energia tem intensificado a busca por materiais com densidade de energia e de potência elevadas. Neste cenário, supercapacitores de íon sódio tem ganho grande

interesse devido a sua elevada densidade de energia, longo ciclo de vida e baixo custo. Em especial, tem se destacado os materiais organo-metálicos (MOF: *metal-organic frameworks*) como os análogos de azul da prússia. Esses materiais possuem estrutura tridimensional de canais (ou túneis) que permitem a entrada e saída de íons sódio (2).

Neste trabalho de desenvolvimento tecnológico, foram estudados supercapacitores híbridos formados por eletrodos positivos a base de hexacianoferrato de cobalto (CoHCF), um material análogo ao azul da prússia, e eletrodos negativos a base de carvão ativado. Dessa forma, os dispositivos estudados, foram formados por eletrodo funcionando com base em um mecanismo faradaico (CoHCF), semelhante ao de baterias de íon lítio, e o outro eletrodo funcionando com base na acomodação eletrostática de cargas (adsorção e dessorção). Foram estudados dispositivos com eletrólitos de base aquosa e orgânica. Os resultados se mostraram bastante promissores com capacitância específica de 339,2 F/g a corrente de 1,3 A/g.

Os resultados que compõem esse relatório são parte de um conjunto de atividades de pesquisa e desenvolvimento, realizadas em parceria entre o Instituto de Química da UNESP de Araraquara e a empresa Nanum Nanotecnologia, focadas no desenvolvimento de soluções inovadoras de armazenamento de energia para aplicação estacionária, ou para mobilidade humana e de cargas, e que estão plenamente inseridas na corrida atual na direção da transição energética para uma economia com baixas emissões de carbono.

2. OBJETIVOS

Objetivo principal

Obter dispositivos supercapacitores híbridos formados por eletrodos positivos a base de hexacianoferrato (II) e (III) de cobalto (CoHCF), eletrodos negativos a base de carvão ativado utilizando eletrólito aquoso (0,5 M de Na_2SO_4) ou orgânico (0,5 M de NaClO_4 em acetonitrila). Como forma de avaliar o funcionamento do supercapacitor híbrido, os dispositivos foram montados em células de dois eletrodos do tipo *coin cell* CR2032.

Objetivos específicos

- Preparação de tintas para o catodo contendo basicamente CoHCF, PVDF (ligante: aditivo para possibilitar aderência do material ativo no coletor de corrente) e *carbon black* (aditivo condutor de corrente). E tintas para o anodo contendo carvão ativado, PVDF e *carbon black*.
- Ampliar a janela de potencial de dispositivos supercapacitores assimétricos em relação a dispositivos simétricos.
- Ampliar a energia e potência dos supercapacitores substituindo o eletrólito aquoso, a base de Na_2SO_4 , por eletrólito orgânico, a base de NaClO_4 (em acetonitrila) para aumento da janela de potencial de operação.
- Caracterizar os dispositivos por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e carga/descarga galvanostática.
- Mostrar as vantagens da utilização, como eletrodo positivo de supercapacitores híbridos, do compósito formado por CoHCF com adição de óxido de grafeno reduzido (rGO) e carvão ativado.
- Comparar os resultados obtidos com a literatura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os principais materiais e reagentes utilizados neste trabalho foram:

- NMP (N-MetilPirrolidona), Supelco – Sigma.
- PVDF - Poly(vinylidene fluoride), MW: 534.000, Sigma-Aldrich.
- Carvão ativado (YP-80F), Kuraray.
- Carbon Black - Raven 3500, Columbian Chemicals Co/ Birla Carbon.
- Cloreto de cobalto (CoCl_2), 97%, Sigma-Aldrich.
- Hexacianoferrato (II) de potássio trihidratado $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98,5%, Sigma-Aldrich.
- Hexacianoferrato (III) de potássio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 99%, Sigma-Aldrich.
- Folha de alumínio para coletor de corrente, 16 μm , Tob Machine.
- Folha de alumínio revestida com material carbonáceo, 20 μm , Tob Machine.

- Partes que integram a coin cell CR2032 (case, espaçador de 0,2 mm, espaçador de 0,5 mm, mola), Tob Machine.
- Separador usado em meio aquoso: filtro papel, n°1, Whatman.
- Separador usado em meio orgânico: TF4425, 25 µm, NKK.

3.2. Obtenção de CoHCF

Para o preparo dos compostos de hexacianoferrato de cobalto (CoHCF), foram utilizados cloreto de cobalto (CoCl_2 , Sigma-Aldrich) e hexacianoferrato II ou III de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, respectivamente). A síntese consistiu na preparação de solução aquosa de cloreto de cobalto (400 mmol/L, 30 mL) e hexacianoferrato de potássio (200 mmol/L, 30 mL). A solução de cloreto de cobalto foi adicionada na solução de hexacianoferrato sob agitação e mantida, dessa forma, por 1h, seguida de 1h em repouso. Após esse período, o precipitado foi separado por centrifugação (2500 rpm, 10 min.) e lavado no mínimo três vezes com água por centrifugação (2500 rpm, 10 min.). Em seguida, o material foi seco em estufa a 70° por 16 h.

3.3. Tintas à base de carvão ativado e de CoHCF: formulações e preparo

As tintas à base de carvão ativado da Kuraray (CAK), cujas formulações são apresentadas na Tabela 2, foram preparadas da seguinte forma:

- Dissolução do ligante PVDF em solvente NMP em quantidade tal que a teor de sólidos inicial da tinta fosse 0,18 g/mL. Uso de agitador magnético e aquecimento a 60 °C.
- Mistura do carvão ativado ao carbon black em agitador magnético.
- Adição gradual da mistura CAK + carbon black ao PVDF dissolvido, sob agitação.
- Mistura, sob agitação, por pelo menos 3 horas, seguida de período necessário para que a tinta adquirisse consistência menos líquida, por meio da perda de solvente por evaporação.

As formulações das tintas à base de carvão ativado (CAK) foram as seguintes:

- CAK2: CA/carbon black/PVDF na proporção 80/15/5 (% m.).

- CAK2M: a mesma de CAK2, mas com CAK moído em almofariz.
- CAK3:CA/carbon black/PVDF na proporção 80/10/10.
- CAK3M: a mesma de CAK3, mas com CAK moído em almofariz.

As tintas à base de CoHCF, cujas formulações são apresentadas na Tabela 3, foram preparadas da seguinte forma:

- Dissolução do PVDF em NMP em quantidade tal que a teor de sólidos inicial da tinta fosse 0,067 g/mL. Uso de agitador magnético e aquecimento a 60 °C
- Mistura do CoHCF com os demais itens da formulação.
- Adição gradual da mistura de pós a base de CoHCF ao PVDF dissolvido sob agitação.
- Mistura, sob agitação, por pelo menos 3 horas. Essas tintas foram feitas bastante diluídas.

Todas as formulações das tintas à base de CoHCF (II e III) tiveram a mesma proporção material ativo/carbon black/PVDF: 80/15/5 (% m). As formulações foram as seguintes:

- CoHCF(II): CoHCF(II)/carbon black/PVDF: 80/15/5 (%m.).
- CoHCF(III): CoHCF(III)/carbon black/PVDF: 80/15/5 (% m.).
- CoHCF3-rGO1: CoHCF(III) + rGO (3:1) (80/15/5)
- CoHCF2-rGO1: CoHCF(III) + rGO (2:1) (80/15/5)
- CoHCF1-rGO1: CoHCF(III) + rGO (1:1) (80/15/5)
- CorGOCAK1: CoHCF(III) + rGO (2:1) + CAK (80/15/5)

3.4. Confeção dos eletrodos

Para a confecção dos eletrodos (anodo e catodo), com o uso de micropipeta de 100 µL, volumes apropriados das respectivas tintas foram aplicados sobre coletores de corrente de inox 316 (diâmetro de 15,8 mm), os mesmos adquiridos como espaçadores de coin cell CR2032.

Após a aplicação das tintas, o material foi seco inicialmente em placa de aquecimento a 60 °C até eliminação do excesso de solvente. Em seguida, os

eletrodos foram transferidos para uma estufa a 60 °C por, pelo menos, 3 h para finalização da secagem.

O controle de massa dos eletrodos foi realizado por meio dos registros de massa do coletor de inox (antes da aplicação da tinta) e após a secagem do eletrodo.

3.5. Montagem de dispositivos

A montagem dos dispositivos no formato coin cell CR2032 foi feita na sequência:

case negativo → mola → espaçador de 0,2 mm → anodo → separador → aplicação do eletrólito (120 µL) → catodo → espaçador de 0,2 mm → case positivo

Por fim, o conjunto foi fechado (lacrado) em prensa específica para fechamento de coin cells, marca Tob Machine, modelo TOB – MR120.

3.6. Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos dispositivos *coin cells* foi realizada por voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e carga/descarga galvanostática. Para isso foi utilizado potenciostato/galvanostato da AUTOLAB (PGSTAT 30) e software NOVA 1.11. A avaliação por VC foi realizada utilizando velocidade de varredura de 20 mV/s, variando potenciais de 0-2 V, por no mínimo 20 ciclos sendo apenas o último ciclo reportado. Ensaio de EIE foram realizados aplicando potencial DC de 0,5 V, com 10 mV de perturbação AC, variando frequências de 100 KHz a 5 mHz. Curvas de carga/descarga galvanostática foram realizadas a corrente constante, limitando o potencial entre 0 e 2 V.

Os cálculos utilizados para obtenção da capacitância, capacitância específica, resistência interna do sistema, densidade de energia e densidade de potência estão descritos na seção 2.

A busca por equalizar o equilíbrio de massa entre os eletrodos do dispositivo híbrido, foi realizada com base em testes com diferentes proporções em massa dos

eletrodos. O conhecimento prévio sobre a necessidade de o equilíbrio de massa ser definido com base no equilíbrio de carga depende de que sejam definidas capacitância e a janela de potencial de cada eletrodo o que deve ser realizado por medidas em células de três eletrodos, isso por vez, esbarra na imprecisão da determinação da massa do eletrodo de trabalho e por isso não foi realizado neste trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Dispositivos CoHCF/CAK em eletrólito aquoso 0,5 M Na₂SO₄

Foram sintetizados pós de CoHCF a partir de cloreto de cobalto (CoCl₂) e de outros dois sais distintos: hexacianoferrato (II) de potássio (K₄[Fe(CN)₆]) ou hexacianoferrato (III) de potássio (K₃[Fe(CN)₆]) o que originou os pós CoHCF(II) e CoHCF(III), respectivamente. Em eletrólito aquoso, foram testados dispositivos híbridos CoHCF/CAK com catodos preparados a partir desses dois pós de CoHCF.

4.1.1. Dispositivos CAK2/CoHCF(II) e o equilíbrio de massa (e carga)

Dispositivos do tipo *coin cell* CR2032, cujos catodos e anodos foram preparados, respectivamente, a partir das tintas CoHCF(II) e CAK2, foram caracterizados eletroquimicamente e o efeito da proporção entre as massas do anodo e do catodo sobre a capacitância, foi analisado.

Foram obtidos voltamogramas para diferentes proporções de massa (e consequentemente, de carga) entre anodo e catodo. Por proporção de massa, deve-se entender a razão entre a massa do anodo (m_a) e a massa do catodo (m_c): m_a / m_c . Para a proporção 1, significa que foram usadas as mesmas massas de catodo CoHCF(II) e de anodo CAK2. Para a proporção 4, foi usada massa de anodo quatro vezes maior que a de catodo. Foi observado que à medida que a proporção foi aumentando, o perfil do voltamograma foi deixando de ser puramente de dupla camada (EDLC), dado por um formato mais próximo de retângulo, para um perfil com contribuição pseudocapacitiva, caracterizado pela presença de um ou mais picos. Tal alteração no perfil do voltamograma, implicou diretamente sobre a sua área o que, consequentemente, representa um aumento na capacitância do dispositivo ($C = \text{ÁREA} / 2 \cdot v \cdot \Delta V$ onde v é a velocidade de varredura e ΔV é a janela de potencial).

Dados obtidos a partir dos ensaios de voltametria cíclica mostram o efeito do aumento da proporção de massa sobre o aumento da capacitância. Foi observado, quantitativamente que o aumento na proporção de massa entre anodo e catodo em quatro vezes, foi responsável por um aumento de 40% na capacitância específica (Cs).

Massa CAK2/Massa CoHCF(II)	C (F)	Cs (F/g) a 20 mV/s
1,0	0,33	96,3
2,0	0,47	127,0
4,0	0,42	161,8

Os dispositivos com as mesmas proporções de massa (1, 2 e 4) foram testados por carga/descarga galvanostática (GCD). Observou-se, a partir dos dados de GCD, que à medida que a proporção de massa m_a/m_c foi aumentada, maiores capacitâncias específicas foram obtidas. Observou-se também que à medida que são utilizadas correntes maiores, a capacitância tende a valores menores, pois correntes maiores implicam em tempos menores disponíveis para a cinética dos processos faradaicos e não-faradaicos. É interessante comentar a ocorrência de curvas paralelas entre si, o que mostra, apesar da grande diferença de proporção de massas adotadas, que o comportamento em função da corrente foi mantido o mesmo para todas as proporções de massa.

4.1.2. Efeito da moagem do carvão ativado sobre a capacitância

O carvão ativado YP-80F da Kuraray (CAK) é produzido para dispositivos supercapacitores de alta performance baseados em dupla camada elétrica. Isso se deve ao fato de o material possuir elevada área superficial (acima de 2.000 m²/g) e estabilidade química. Segundo o fabricante, o tamanho médio de partículas (D50) do material é de 5,6 µm e a distribuição de tamanho de poros tem maior incidência na faixa de 1,0 nm. Portanto, podemos considerar a presença de enorme quantidade de poros de 1,0 nm sobre a superfície da partícula que possui 5600 nm de diâmetro. A quebra dessas partículas, com

consequente aumento de área superficial, poderia resultar em grande aumento de poros acessíveis e, conseqüentemente, em ganhos de capacitância.

Para tanto, a quebra das partículas de CAK foi realizada em almofariz e pistilo de ágata utilizando pequenas porções (300 mg, aproximadamente) a cada 10 minutos. As formulações de tintas preparadas a partir de CAK moído estão descritas na seção Materiais e Métodos.

Foram obtidos voltamogramas comparativos entre dispositivos contendo catodo de CoHCF(II) e anodo a base de CAK com moagem (CAK2M) e sem moagem (CAK2). Com base nos resultados, não é possível afirmar que a pequena melhora nos resultados de capacitância específica seja consequência da moagem do CAK.

Catodo/Anodo

Proporção de massa	C (F)	Cs (F/g) a 20 mV/s
CoHCF(II)/CAK2 – 1:3,9	0,42	161,8
CoHCF(II)/CAK2M – 1:4,1	0,42	180,6

Por outro lado, os resultados de testes de carga/descarga (GCD), reforçaram a tendência, apontada por voltametria, de que a utilização do CAK moído teve um efeito benéfico à capacitância específica (Cs). Considerando a similaridade entre as proporções de massa (anodo/catodo) usadas: 3,9 para CAK sem moagem e 4,1 para o CAK moído, é razoável, portanto, considerar que a moagem do CAK trouxe ganhos à Cs. Esta constatação foi considerada na decisão de adotar o CAK moído para o decorrer deste trabalho.

4.1.3. Dispositivos CAK2M/CoHCF(III)

Segundo F. Zhao et.al., o CoHCF obtido a partir de hexacianoferrato (III) de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) permite que sejam alcançados valores superiores de capacitância quando comparado ao CoHCF obtido a partir do hexacianoferrato (II) de potássio ($K_4[Fe(CN)_6]$) (16). Tal resultado, serviu de suporte para escolha do CoHCF(III) como catodo do dispositivo híbrido.

Foram obtidos voltamogramas do sistema híbrido com catodo de CoHCF(III) e anodo de CAK2M comparado ao sistema com catodo de CoHCF(II) considerando proporções em massa, entre os eletrodos, acima de 4. Os dados

de capacitância e capacitância específica obtidos a partir das voltametrias cíclicas são apresentados abaixo. Com base nos valores apresentados não é possível afirmar se houve alguma diferença ou vantagem significativa para um dos tipos de material do catodo.

Catodo / Anodo – Proporção de massa	C (F)	Cs (F/g) a 20 mV/s
CoHCF(II)/CAK2M – 1:4,1	0,42	180,6
CoHCF(III)/CAK2M – 1:4,6	0,38	169,7

A dificuldade em se observar o efeito do CoHCF(III) em relação ao CoHCF(II) também foi identificada ao se analisar os dados de carga e descarga galvanostática. O cruzamento das curvas indica que de fato não houve diferença representativa entre as duas condições de catodo, assim como mostram os valores a seguir.

Corrente (mA)	Capacitância específica (F/g)	
	CoHCF(II)/CAK2M (1:4,1)	CoHCF(III)/CAK2M (1:4,6)
3	207,5	220,9
5	199,5	199,2
10	186,8	172,7

Por outro lado, a análise comparativa entre os dois materiais de CoHCF foi estendida para testes de carga e descarga por 1000 ciclos. Destes testes, foi possível identificar retenções de capacitância bastante elevadas e que chegaram a 100 % de retenção no sistema híbrido contendo catodo de CoHCF(III), assim como pode ser observado abaixo. Com base neste resultado, catodos de CoHCF(III) foram escolhidos em detrimento de CoHCF(II) no decorrer deste trabalho.

Sistema híbrido	Retenção da capacitância
CoHCF(II)/CAK2 (1:1) a 3,1 A/g	94 %

Dos dados de impedância eletroquímica para um dispositivo CoHCF(III)//CAK2M com eletrólito de 0,5 M Na₂SO₄, foi observado a resistência total do dispositivo, também chamada de ESR (*equivalent series resistance*), no valor aproximado de 9 Ω . Dos dados de impedância capacitiva, não é possível concluir algo sobre o valor de capacitância do dispositivo.

O supercapacitores híbridos são conhecidos por não apresentarem curvas de carga/descarga de formato triangular como o que ocorre em dispositivos simétricos baseados em dupla camada elétrica (EDLC). Das curvas de carga/descarga obtidas para o sistema híbrido CoHCF(III)//CAK2M, fica evidente, em especial para densidade de corrente de 0,7 A/g, um perfil que se assemelha a um triângulo, porém com linhas mais sinuosas e que também se assemelha a características de baterias.

A partir do teste de carga e descarga galvanostática, pode-se calcular a resistência ESR do dispositivo considerando a lei de Ohm, a corrente aplicada e o *gap* de potencial elétrico existente entre o final do ciclo de carga e o início do ciclo de descarga. Para densidade de corrente de 0,7 A/g, a ESR foi de 14,2 Ω .

4.2. Densidade de energia e eletrólitos orgânicos

A densidade de energia de um supercapacitor varia linearmente com a capacitância e com o quadrado da janela de potencial utilizada como mostrado na equação (3). Abaixo, são apresentados dados de densidade de energia (E_d) obtidos no sistema híbrido CoHCF(III)/CAK2M em eletrólito aquoso para uma janela de potencial de 2,0 V. Dados estimados de E_d considerando uma janela de potencial de 3,0 V são também apresentados e mostram que um aumento de 1,0 V na janela de potencial pode representar um aumento superior a duas vezes sobre E_d . A grande influência da janela de potencial sobre a energia se deve a relação entre esses dois parâmetros envolver o quadrado do potencial.

A/g	Cs (F/g)	Ed (Wh/kg)	Ed (Wh/kg) - Estimado
0,7	220,9	10,9	24,5
1,1	199,2	9,8	22,1

2,2	172,7	8,5	19,1
4,4	148,9	7,3	16,5

4.2.1. Testes iniciais em eletrólito orgânico

Em sistemas simétricos com eletrólitos aquosos, o potencial operacional está limitado a 1,2 V devido à decomposição da água. Em sistemas assimétricos, como o sistema híbrido, esse potencial pode chegar em torno de 2,0 V o que ainda é inferior ao que pode ser alcançado em sistemas com eletrólitos orgânicos (~2,7 V) e líquidos iônicos (3,0 a 3,4 V). Logo, em sistemas híbridos CoHCF(III)/CAK2M, buscou-se a utilização de eletrólitos orgânicos a base de carbonato de propileno (PC) ou de acetonitrila (ACN).

Inicialmente, foram realizados testes em dispositivos CoHCF(II)/CAK2 com os eletrólitos: 1 M de NaClO₄ em PC e 0,5 M de NaClO₄ em ACN. No entanto, não se obteve resposta capacitiva relevante independentemente do tipo de coletor de corrente utilizado (inox 316 ou alumínio). Foram obtidos voltamogramas de dispositivos CoHCF(II)/CAK2, ambos com coletor de corrente aço inox 316, mas um com eletrólito aquoso de Na₂SO₄ (linha tracejada) e eletrólito orgânico de 0,5 M NaClO₄ em acetonitrila (ACN) (linha sólida). Foi observado um comportamento capacitivo muito pouco representativo quando o eletrólito orgânico foi utilizado. O pico observado em regiões de potencial entre 2,0 e 2,5, se deve, provavelmente, a decomposição de pequena quantidade de água indesejada presente no eletrólito orgânico.

4.2.2. Adição de rGO ao CoHCF(III)

As partículas de CoHCF apresentam formato cúbico, o que por consequência, gera um contato deficitário entre as partículas. Logo, é conhecido para esse material problemas relacionados à resistência elétrica (17). Para superar essa limitação, algumas propostas são consideradas para melhorar o contato elétrico entre partículas com a utilização de polímeros condutores, como PANI (polianilina). Outra forma seria a formação de um compósito de CoHCF com rGO (óxido de grafeno reduzido) em que o rGO por apresentar condutividade elétrica elevada, alta área superficial e boa estabilidade química, pode agir no sentido de melhorar o contato elétrico entre as partículas de CoHCF (18).

Entretanto, além da busca em diminuir a resistência do material do catodo, o objetivo principal estava em conseguir que o sistema híbrido apresentasse comportamento capacitivo em meio orgânico que pudesse ser aproveitado. Neste sentido, o compósito CoHCF e rGO trouxe grande contribuição na solução desse problema, pois foi a partir da introdução do rGO ao catodo de CoHCF, que se obteve dispositivos híbridos funcionando em meio orgânico de NaClO₄ em acetonitrila.

Foram preparadas tintas de compósitos CoHCF e rGO com diferentes proporções em massa entre os dois materiais: 3:1 (três partes de CoHCF para uma de rGO) e 2:1. Para isso, utilizando eletrólito de 0,5 M NaClO₄ em ACN e coletor de corrente de inox 316, foram preparadas as composições listadas abaixo. Essa tabela também informa a proporção em massa entre o catodo compósito CoHCF+rGO e o anodo de CAK2M.

Proporção em massa entre CoHCF e rGO de massa	Eletrodos e proporção
3:1	CoHCF3-rGO1//CAK2M (1:2,7)
3:1	CoHCF3-rGO1//CAK2M (1:4,3)
2:1	CoHCF2-rGO1//CAK2M (1:4,3)

Foram obtidas curvas de voltametria cíclica, no intervalo de 0 a 2,0 V, para os dispositivos com catodo compósitos de CoHCF + rGO. Considerando que a capacitância é diretamente proporcional à área do voltamograma, para o compósito CoHCF3-rGO1, com 3 vezes mais CoHCF que rGO, a capacitância foi maior quando a massa de anodo CAK2M foi 4,3 vezes a massa do catodo compósito (curva vermelha). Por outro lado, um resultado ainda melhor (maior área do voltamograma) foi obtido com o compósito CoHCF2-rGO1, compósito com teor superior de rGO, ou seja, 2 vezes mais CoHCF (e não 3) que rGO.

Os dispositivos contendo os catodos compósitos foram testados por carga e descarga galvanostática, no intervalo de potencial de 0 a 2,0 V, e os resultados são reunidos logo abaixo. Para o dispositivo com catodo CoHCF2-rGO1 e anodo CAK2M, na proporção de massa de 1:4,3, foram obtidos os melhores resultados de capacitância específica (161 F/g a 0,8 A/g) e retenção da capacitância após 1000 ciclos de carga e descarga (76,5% de retenção). Além disso, com essa

mesma condição de eletrodos foi obtida a mais baixa resistência ESR (4,0 Ω). Nesta etapa, portanto, a dificuldade em se obter resposta capacitiva do sistema híbrido CoHCF/CAK em meio orgânico foi superada com a adição de rGO ao CoHCF formando um compósito (que já contava com *carbon black* como agente de melhora da condutividade elétrica). Com base em resultados eletroquímicos, a proporção entre esses materiais na tinta precursora de catodo foi avaliada e a melhor proporção (2:1 = massa de CoHCF: massa de rGO) foi definida.

Eletrodos e proporção de massa	Retenção após 1000 ciclos (%)
CoHCF3-rGO1//CAK2M (1:4,3)	67,0 (a 4,0 A/g)
CoHCF2-rGO1//CAK2M (1:4,3)	76,5 (a 3,8 A/g)

4.3. Correção na concentração de ligante em tintas de carvão ativado

O controle da quantidade de tinta depositada sobre o coletor de corrente foi feito, em volume, com o auxílio de micropipeta de 100 μL . O anodo de CAK, por demandar mais material no balanço de carga, exigiu que fosse depositado um volume em torno de 4 vezes maior de tinta em relação ao volume de tinta do catodo. Essa quantidade maior de material no anodo leva a particularidades como o cuidado na secagem. A tinta de CAK2M, em muitas vezes, após a secagem a 60 °C em estufa, resultou em eletrodos craquelados e inservíveis. Para corrigir esse problema, foi proposta uma formulação cujo teor de ligante foi aumentado de 5% (m.) para 10% (m.).

Eletrodos feitos a partir da tinta CAK3M foram obtidos sem ocorrência de trincas e craquelamento. Foi obtido uma curva de voltametria cíclica, na janela de potencial de 0 a 2,0 V, para um dispositivo simétrico com eletrodos de CAK3M. A ausência de defeitos bem como a obtenção de um perfil voltamétrico clássico de dupla camada elétrica, com formato próximo ao retangular, tornou a formulação CAK3M selecionada para o decorrer deste trabalho.

4.4. Adição de carvão ativado ao compósito CoHCF+rGO

Concomitante aos testes com dispositivos contendo coletores de corrente de aço inox 316, foram realizados testes utilizando coletores de alumínio revestidos com carbono fornecidos pela empresa Tob Machine (espessura de 20

µm). Foram obtidas curvas de voltametria cíclica para um dispositivo híbrido CoHCF2-rGO1//CAK2M (proporção de massas catodo: anodo = 1:3,6) com coletores de alumínio revestido com carbono. Foram observados, nitidamente, os picos de oxidação e redução e, em potenciais baixos, é possível notar a contribuição do mecanismo de dupla camada elétrica isoladamente.

Para a mesma condição de dispositivo, foram realizados testes de carga e descarga galvanostática. Os perfis das curvas de carga e descarga, não se encaixam no formato triangular característico de dupla camada elétrica, mas em um formato próximo ao de platôs, como os encontrados em baterias de íons lítio. Os resultados obtidos mostram que a Cs ficou abaixo do que havia sido obtido com coletores de inox 316 (161 F/g). Com relação à resistência ESR, os valores ficaram muito elevados (~50 Ω) o que praticamente inviabilizaria a utilização do alumínio revestido como coletor de corrente.

Com o objetivo de diminuir a resistência ERS e de aumentar a contribuição pelo mecanismo de dupla camada elétrica, foi proposta uma formulação de tinta para catodo com a adição de CAK à tinta compósito CoHCF + rGO. Essa formulação, intitulada CorGOCAK1, teve a seguinte proporção em % de massa: 53,5/20/6,5/10/10 para CoHCF/rGO/CAK/carbon black/PVDF, respectivamente.

Os testes eletroquímicos realizados em dispositivos híbridos CorGOCAK1//CAK3M com coletores de alumínio revestido não levaram a resultados de Cs diferenciados e a resistência ESR continuou elevada, porém, como mostrado a seguir, os resultados, para esse mesmo sistema quando aplicados a coletores de inox 316, foram bastante expressivos.

Com a formulação CorGOCAK1, foram preparados catodos para dispositivos híbridos cujas proporções de massa e demais características são apresentadas abaixo.

Proporções em massa entre CorGOCAK1 e CAK3M

1:4,7

1:9,1

Características

- Coletores de corrente: inox 316
- Eletrólito: 0,5 M NaClO₄ em ACN

- Separador: NKK TF4425

No espectro de impedância para o dispositivo CorGOCAK1//CAK3M (proporção de massas catodo: anodo = 1:9,1), foi observado resistência ESR em torno de 4Ω , considerada aceitável para dispositivos com área de eletrodo tão reduzida como ocorre em *coin cells* CR2032 ($\sim 1,9 \text{ cm}^2$). Na curva de voltametria cíclica obtida a 20 mV/s , foi observado um perfil próprio de dispositivos que apresentam contribuição pseudocapacitiva com picos de oxidação e redução evidentes.

Das informações de Cs, dos testes de carga e descarga no dispositivo CorGOCAK1//CAK3M (proporção de massas catodo: anodo = 1:9,1), foi obtida uma das principais contribuições deste trabalho: a proporção, em massa, de 9:1 entre anodo e catodo levou a resultados bastante promissores em termos de desenvolvimento de dispositivos supercapacitores, pois foi obtida Cs próxima a 340 F/g a $1,25 \text{ A/g}$.

Os demais resultados e informações sobre os testes de carga e descarga são reunidos abaixo assim como dados de densidade de energia (Ed) e densidade de potência (Pd) para os quais a janela de potencial foi de $2,0 \text{ V}$. Na faixa de correntes analisada, foram obtidas Cs superiores a 300 F/g .

A/g	F/g	ESR (Ω)	Ed (Wh/kg)	Pd (kW/kg)
1,3	339,2	7,5	9,3	8,2
1,9	301,6	7,4	8,3	8,3

Os resultados, aqui apresentados, representam o grande potencial da pesquisa e desenvolvimento realizados o que fica ainda mais evidente ao se fazer estimativas factíveis de otimização de parâmetros de interesse à performance desse tipo de dispositivo. Na última linha da Tabela 15, são apresentadas estimativas de densidade de energia (Ed) e de densidade de potência (Pd). Para tanto, foram considerados os seguintes parâmetros otimizados:

- Massa do anodo igual à do catodo: para isso, novos materiais ou formulações para o anodo devem ser estudados para que forneçam

Cs compatível ao catodo, isso teria como efeito imediato a redução da massa total dos eletrodos e, por consequência, de todo o dispositivo.

- Redução de pelo menos 50% na resistência ESR: o que poderia ser feito melhorando:
 - a interface eletrodo/coletor de corrente por meio de ajustes nas tintas e no acabamento superficial do coletor de corrente;
 - otimizando o eletrólito por meio da adição, por exemplo, de uma substância eletroativa.
- Devido à provável contaminação do eletrólito a base de acetonitrila por água, a janela de potencial foi fixada em até 2,0 V, mas em atmosfera livre de água, essa janela de potencial pode ser mantida em 2,7 V ou acima disso diante de uma eventual mistura com líquidos iônicos.

As estimativas mostram, portanto, que melhorias factíveis no desenvolvimento dos supercapacitores deste trabalho podem ter um grande efeito sobre a performance levando a valores robustos como $E_d = 76,3 \text{ Wh.kg}^{-1}$ e $P_d = 149,9 \text{ kW.kg}^{-1}$ o que, por consequência, eleva o interesse comercial nestes dispositivos.

A/g	F/g	ESR (Ω)	E_d (Wh/kg)	P_d (kW/kg)
1,9	301,6	7,4	8,3	8,3
1,9	301,6	3,8	76,3	149,9

O potencial tecnológico presente nos resultados acima apresentados fica mais evidente quando são comparados a dados da literatura. A Tabela 16 apresenta dados comparativos entre sistemas de catodo de CoHCF, anodo de carvão ativado e eletrólito aquoso de Na_2SO_4 com o que de melhor foi obtido neste trabalho. Considerando como equivalentes as intensidades de corrente de 1 A/g e 1,25 A/g, nota-se grande superioridade de capacitância específica obtida neste trabalho, 339 F/g em relação ao reportado na literatura, 78 e 81 F/g (13,19).

Por outro lado, a partir da busca por reprodutibilidade dos bons resultados aqui reportados, destacam-se os seguintes aspectos:

- a) Houve grande dificuldade de reprodutibilidade de resultados devido às limitações de processos como preparação de tintas e aplicação das mesmas sobre os substratos metálicos (coletor de corrente).
- b) A deposição das tintas por meio de micropipeta (*drop casting*) resulta em grande diferença de massa entre os eletrodos, apesar do volume de tinta aplicada ser mantido fixo. Portanto, com a micropipeta não é possível garantir o volume de tinta aplicado. Além disso, essa forma de aplicação torna a superfície com topografia bastante irregular diferentemente de aplicação por *tape casting*.
- c) Além da busca pela proporção de massa entre os eletrodos (em torno de 9:1 entre anodo e catodo), foi identificado que igualmente importante é a massa de cada eletrodo ser mantida a mesma, o que neste trabalho ficou em 1,6 mg para o catodo de CorGOCAK1 e 14,6 mg para o anodo de CAK3M.

5. CONCLUSÃO

Supercapacitores assimétricos oferecem a possibilidade de ampliação da janela de potencial para a operação dos processos de carga e descarga. Essa ampliação é decorrente da complementação das janelas de potenciais individuais de cada eletrodo.

O mercado de dispositivos armazenadores de energia, como supercapacitores e baterias, tem se deparado com inúmeros problemas com relação ao fornecimento e segurança representados pelo lítio. Por isso é crescente o interesse em substituir o lítio por sódio. Supercapacitores baseados em eletrólitos de Na^+ , catodo de CoHCF e anodo de carvão ativado podem operar de forma reversível e estável em uma janela de potencial de 2,0 V com elevadas densidades de energia e potência e excelente ciclo de vida. Neste trabalho, foram desenvolvidos supercapacitores híbridos formados por eletrodos positivos a base de CoHCF com adição de rGO e carvão ativado, e eletrodos negativos a

base de carvão ativado. Foram obtidos valores de capacitância específica de 339 F/g a 1,25 A/g o que é muito superior ao reportado na literatura, próximo a 80 F/g na mesma faixa de corrente A/g. No entanto, na continuidade desse projeto de pesquisa e desenvolvimento, devem ser considerados dois aspectos principais: 1) reprodutibilidade dos resultados: que pode ser melhorada com a utilização de equipamentos adequados para preparação de tintas e aplicação das mesmas sobre os coletores de corrente selecionados; 2) eletrodos com massas compatíveis: aprimorar o material a base de carvão ativado usado no eletrodo negativo (anodo), no sentido que adequar a quantidade de material à usada no catodo, diminuindo substancialmente a massa total do dispositivo.

Comentários do supervisor

O relatório apresenta muito resultados interessantes e que reforçam o interesse comercial em supercapacitores híbridos. Um importante passo foi conseguir que o sistema híbrido CoHCF//carvão ativado respondesse bem em meio orgânico o que foi possível graças a adição de rGO ao catodo de CoHCF. Esse avanço torna possível a ampliação do potencial de operação do dispositivo em condições de controle da atmosfera para eliminação da umidade do ambiente. Outro aspecto importante desse trabalho foi obter dispositivos com capacitância específica muito superior aos reportados na literatura. Acredito que após se alcançar condições de otimização (preparação da tinta, massa e espessura da aplicação da tinta, concentração das espécies no eletrólito), poderá alcançar estágio de maturação suficiente para ser potencialmente comercializado no futuro.

Considero o relatório aprovado.

REFERÊNCIAS

1. Shaikh, N.S.; Lokhande, V.C.; Praserttham, S.; Lokhande, C.D.; Ezema F.I.; Salunkhe, D.J.; et al. Recent Advancements in Energy Storage Based on Sodium Ion and Zinc Ion Hybrid Supercapacitors. Vol. 35, Energy and Fuels. American Chemical Society. p. 14241–64, 2021.
2. Xu Y, Zhu Y, Chen P, Nie W, Zhou Y. Trace interstitial water removal from copper-cobalt Prussian analogues by rGO coating for high performance sodium ion supercapacitor devices. Appl Surf Sci. 481, 919–25, 2019.
3. Wang CY, Liu T, Yang XG, Ge S, Stanley N V., Rountree ES, et al. Fast charging of energy-dense lithium-ion batteries. Nature. 611, 485–90, 2022.
4. Lin C, Ruan H. Mechano-electrochemical modeling of lithium dendrite penetration in a solid-state electrolyte: Mechanism and suppression. J Energy Storage. 65, 107389, 2023.
5. Shao Y, El-Kady MF, Sun J, Li Y, Zhang Q, Zhu M, et al. Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. Vol. 118, Chemical Reviews. American Chemical Society. p. 9233–80, 2018.
6. Granados-Moreno M, Moreno-Fernández G, Cid R, Gómez-Urbano JL, Carriazo D. Microstructured nitrogen-doped graphene-Sn composites as a negative electrode for high performance lithium-ion hybrid supercapacitors. Sustain Energy Fuels. 6(3), 700–10, 2022.
7. Wei Q, Li Q, Jiang Y, Zhao Y, Tan S, Dong J, et al. High-Energy and High-Power Pseudocapacitor–Battery Hybrid Sodium-Ion Capacitor with Na⁺ Intercalation Pseudocapacitance Anode. Nanomicro Lett. 13(1), 2021.
8. Zhao F, Wang Y, Xu X, Liu Y, Song R, Lu G, et al. Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles as a high-rate and ultra-stable supercapacitor electrode material. ACS Appl Mater Interfaces. 6(14), 11007–12, 2014.
9. Brousse T, Belanger D, Guay D. Asymmetric and Hybrid Devices in Aqueous Electrolytes. Em: Beguin F, Frackowiak E, organizadores. Supercapacitors - Materials, Systems, and Applications. Wiley-VCH. p. 257–83, 2013.
10. Shao Y, El-Kady MF, Sun J, Li Y, Zhang Q, Zhu M, et al. Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. Chemical Reviews. American Chemical Society. p. 9233–80, 118, 2018.
11. Lin Y, Zhang L, Xiong Y, Wei T, Fan Z. Toward the Design of High-performance Supercapacitors by Prussian Blue, its Analogues and their Derivatives. Energy and Environmental Materials. John Wiley and Sons Inc. Vol. 3, p. 323–45, 2020.
12. Wang D, Lv H, Hussain T, Yang Q, Liang G, Zhao Y, et al. A manganese hexacyanoferrate framework with enlarged ion tunnels and two-species redox reaction for aqueous Al-ion batteries. Nano Energy. 84; 105945, 2021.
13. Wang JG, Zhang Z, Zhang X, Yin X, Li X, Liu X, et al. Cation exchange formation of prussian blue analogue submicroboxes for high-performance Na-ion hybrid supercapacitors. Nano Energy. 39; 647–53, 2017.
14. Song Z, Liu W, Zhou Q, Du J, Chen J, Wei X, et al. Coordination-induced activation of reversible Co(II)/Co(III) redox reaction in carbon nanodots/cobalt hexacyanoferrate

composites with enhanced electrochemical performance. *J Alloys Compd.* 893, 162368, 2022.

15. Zhang S, Pan N. Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*. Wiley-VCH Verlag; Vol. 5, 1401401, 2015.
16. Song Z, Liu W, Zhou Q, Zhang L, Zhang Z, Liu H, et al. Cobalt hexacyanoferrate/MnO₂ nanocomposite for asymmetrical supercapacitors with enhanced electrochemical performance and its charge storage mechanism. *J Power Sources*. 465, 2020.
17. Yang J, Xiong P, Zheng C, Qiu H, Wei M. Metal-organic frameworks: A new promising class of materials for a high-performance supercapacitor electrode. *J Mater Chem A Mater.* 2(39), 16640–4, 2014.
18. Xu G, Nie P, Dou H, Ding B, Li L, Zhang X. Exploring metal organic frameworks for energy storage in batteries and supercapacitors. *Materials Today*. Elsevier B.V. p. 191–209, Vol. 20, 2017.
19. Yin X, Li H, Wang H, Zhang Z, Yuan R, Lu J, et al. Self-Templating Synthesis of Cobalt Hexacyanoferrate Hollow Structures with Superior Performance for Na-Ion Hybrid Supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 10(35); 29496–504, 2018.