

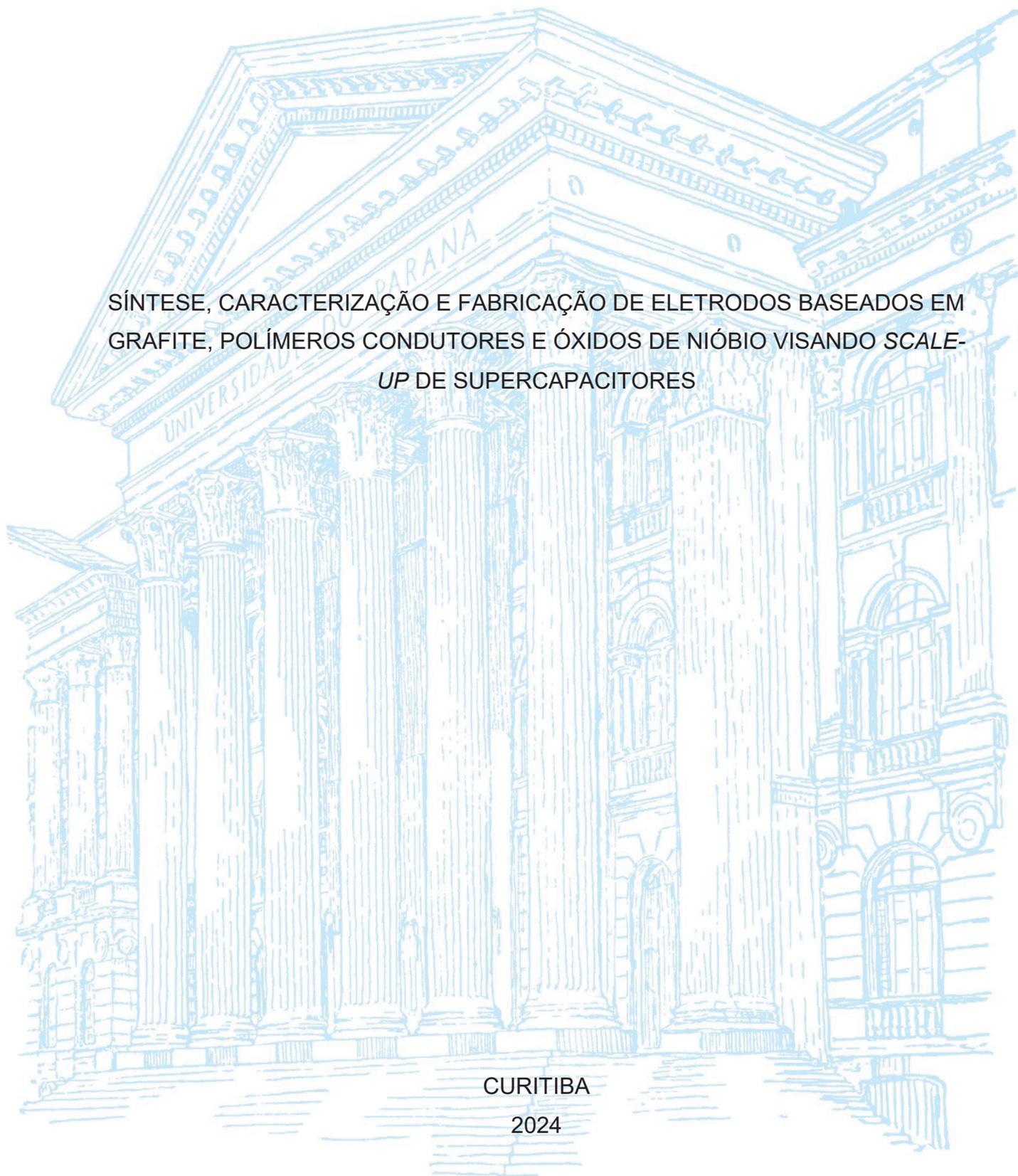
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUSTAVO RIBEIRO CERCAL

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DE ELETRODOS BASEADOS EM
GRAFITE, POLÍMEROS CONDUTORES E ÓXIDOS DE NIÓBIO VISANDO SCALE-
UP DE SUPERCAPACITORES

CURITIBA

2024



GUSTAVO RIBEIRO CERCAL

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DE ELETRODOS BASEADOS EM
GRAFITE, POLÍMEROS CONDUTORES E ÓXIDOS DE NIÓBIO VISANDO *SCALE-
UP* DE SUPERCAPACITORES

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti
Área de concentração: Físico-Química

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Cercal, Gustavo Ribeiro

Síntese, caracterização e fabricação de eletrodos baseados em grafite, polímeros condutores e óxidos de nióbio visando Scale-UP de supercapacitores / Gustavo Ribeiro Cercal. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Marcio Vidotti

1. Scale-up. 2. Polímeros Condutores. 3. Hidrogel. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Vidotti, Marcio. IV. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **GUSTAVO RIBEIRO CERCAL** intitulada: **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DE ELETRODOS BASEADOS EM GRAFITE, POLÍMEROS CONDUTORES E ÓXIDOS DE NIÓBIO VISANDO SCALE-UP DE SUPERCAPACITORES**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 25 de Abril de 2024.

Assinatura Eletrônica
30/04/2024 11:17:49.0
MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
02/05/2024 10:35:45.0
FREDERICO LUIS FELIPE SOARES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
30/04/2024 16:08:30.0
BRUNO JOSÉ GONÇALVES DA SILVA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
30/04/2024 16:12:57.0
MÁRCIO DE SOUSA GÓES
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO
LATINO-AMERICANA)

Assinatura Eletrônica
30/04/2024 15:27:58.0
LUIS FERNANDO QUINTINO PEREIRA MARCHESI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

*Dedico à todas as pessoas que saem
diariamente da sua zona de conforto em
prol de construir um mundo melhor, não só
para si, mas para todos.*

AGRADECIMENTOS

“Um salve” à educação que tem o imenso potencial em nos transformar em pessoas melhores, à oportunidade de aprendizado e aumentar meu próprio autoconhecimento durante minha jornada no doutorado. À Universidade Pública Brasileira de imensa qualidade que temos, em especial, aos professores do PPGQ/UFPR (pós-graduação em Química), de minha banca da qualificação e defesa e ao Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico DAAD (*Deutscher Akademischer Austauschdienst*) por viabilizar minha bolsa de estudo e estadia em meu período sanduíche por 3 meses na *Technische Universität Chemnitz* (Alemanha).

“Um salve” ao meu orientador, Prof. Dr. Marcio Vidotti, que me orientou, proporcionou várias oportunidades de crescimento e acreditou em mim desde o início do mestrado, foram aprox. 9 anos! Gratidão por todo o aprendizado, confiança em meu trabalho/pesquisa e imensa autonomia concedida.

“Um salve” aos meus líderes na Robert Bosch Ltda (em especial ao Zequiel, Joécio, Guillermo, Udo e Mozarte) pela confiança e me suportar em toda essa jornada. Agradeço imensamente a flexibilidade em eu poder trabalhar 100% Home Office durante o meu período sanduíche na *Technische Universität Chemnitz*. Essa foi a única forma possível de viabilizar essa oportunidade que foi tão rica para mim.

“Um salve” à parceria da galera do GPMIn (Grupo de Pesquisa de Macromoléculas e Interfaces) da UFPR, em especial, Jean, Andrei, Rafael, Camila, Renata, Isabela, Raquel, Bruna e Tati por todo o apoio, dicas e ajudas no laboratório.

“Um salve do tamanho do universo” para aquilo que tenho de mais importante na vida. À Deus, pelo dom da vida. À minha Paixão, Lulu, por todo o amor, compreensão de minhas ausências, acreditar junto comigo em toda essa jornada e ser meu exemplo vivo do quão pode ser maravilhoso ter uma vida a dois. À minha Mamis, Didikinha, pela magnífica amizade, educação, amor, “n+1” ajudas e ser meu exemplo vivo do que é doar-se essencialmente em prol do que se acredita. Ao meu Papito, Amarildão, por todos os conselhos, motivação, amizade e ser o meu exemplo vivo do que é ter superação na vida. Aos meus amigos(as) pelo carinho, entender toda a minha ausência nesse período e pela parceira em mais essa etapa da minha vida.

“Um Salve” a todas as pessoas que me deram muita luz, força e motivação para não desistir do doutorado, minha família, amigos, colegas da Bosch e GPMIn. Com certeza, essa foi uma decisão dolorida que tive de tomar algumas vezes (continuar), e hoje escrevendo esses agradecimentos, confesso que valeu muito a pena!

*“O que é ter Brio?
É não aceitar facilmente a derrota.
É ter um propósito que corresponde a vitória e é enfrentar os percalços do trajeto
que leva a essa vitória com altivez, de forma resignada a suportar os sacrifícios.
O brio pressupõe uma vitória da esperança sobre a tristeza.
A tristeza do percalço encontrado,
é vencida pela esperança que traz a imaginação da vida vivida em vitória.”*
(Clóvis de Barros Filho)

RESUMO

O estudo de estratégias para viabilizar métodos de fabricação simples e de baixo custo de dispositivos e/ou eletrodos para aumento de escala de produção (“*scale-up*”) de supercapacitores se faz extremamente necessária para que essa tecnologia chegue em aplicações práticas na sociedade. A síntese e caracterização de supercapacitores baseados em óxidos de nióbio ou niobatos, grafite e polímeros condutores como materiais eletroativos de eletrodos de supercapacitores, caracterizados tanto em eletrólito aquoso (Na_2SO_4 0,5M) quanto em eletrólito em gel (hidrogel de alginato, polímero natural e biodegradável), são elucidados nessa tese. Esse estudo corrobora tanto para o desenvolvimento tecnológico e econômico com a utilização de matérias primas considerando disponibilidade nacional e não tóxicas, quanto para o desenvolvimento científico, visto que é baixo o volume de trabalhos utilizando óxidos de nióbio ou niobatos em supercapacitores e raros estudos da agregação dessa classe de materiais com polímeros condutores. Dessa forma, essa pesquisa se destaca nas seguintes novidades frente ao que já existe na literatura: (i) proposta de método simples de fabricação de eletrodos para supercapacitores através de um processo de prensagem dos materiais eletroativos em estado sólido ou pastoso sob malha de aço, visando facilitar potencial “*scale-up*” desses dispositivos; (ii) Síntese eletroquímica de polímeros condutores com seu monômero previamente prensado em malha de aço juntamente com outros materiais eletroativos como suporte, sem a necessidade de dispersar monômero em solução aquosa para respectiva eletropolimerização; (iii) Síntese, caracterização e utilização de niobato de sódio (NaNbO_3) como material eletroativo em supercapacitores híbridos com grafite ou grafite e polímeros condutores. Os eletrodos prensados de grafite e NaNbO_3 alcançaram as capacitâncias específicas de $9,3 \pm 1,1 \text{ mF cm}^{-2}$ a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ com retenção de 94,6% em eletrólito Na_2SO_4 0,5M e $9,2 \pm 1,2 \text{ mF cm}^{-2}$ a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ com retenção de 90,8% em hidrogel, ambos após 1.000 ciclos de GCD. Já os eletrodos de grafite, polipirrol e NaNbO_3 obtiveram as capacitâncias específicas de $11,5 \pm 1,2 \text{ mF cm}^{-2}$ a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ com retenção de 90,9% em eletrólito Na_2SO_4 0,5M e $4,1 \pm 1,3$ a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ com retenção de 86,4% em hidrogel, ambos após 1.000 ciclos de GCD. Tais resultados evidenciam o potencial uso desses materiais através de métodos de síntese que facilitem a escalabilidade de eletrodos para supercapacitores.

Palavras chave: Scale-up de Eletrodos; Supercapacitores; Óxidos de Nióbio; Polímeros Condutores; Hidrogel.

ABSTRACT

The strategies to enable simple and low-cost manufacturing methods of devices and/or electrodes to scale up the supercapacitors production is extremely necessary for this technology to be practically applied in society. The synthesis and characterization of supercapacitors based on niobium oxides or niobates, graphite, and conductive polymers as electrode active materials, characterized in both aqueous electrolyte (0.5 M Na₂SO₄) and gel electrolyte (alginate hydrogel, a natural and biodegradable polymer), are elucidated in this research. This study contributes to both technological and economic development through the use of raw materials considering national availability and non-toxicity, as well as to scientific development, given the low volume of works using niobium oxides or niobates in supercapacitors and the rarity of studies on the aggregation of this class of materials with conductive polymers. Thus, this project stands out with the following innovations, compared to existing literature: (i) proposal of a simple method for manufacturing electrodes for supercapacitors through a stamping process of the electrode materials in solid or pasty state under a steel mesh, aiming to facilitate potential scale-up of these devices; (ii) Electrochemical synthesis of conductive polymers with their monomer pre-pressed in a steel mesh together with other electrode materials as support, without the need to disperse the monomer in an aqueous solution for respective electropolymerization; (iii) Synthesis, characterization, and utilization of sodium niobate (NaNbO₃) as an electrode active material in hybrid supercapacitors with graphite or graphite and conductive polymers. The pressed electrodes of graphite and NaNbO₃ achieved specific capacitances of $9.3 \pm 1.1 \text{ mF cm}^{-2}$ at 0.5 mA cm^{-2} with 94.6% retention in 0.5 M Na₂SO₄ electrolyte and $9.2 \pm 1.2 \text{ mF cm}^{-2}$ at 0.5 mA cm^{-2} with 90.8% retention in hydrogel, both after 1,000 GCD cycles. Meanwhile, electrodes of graphite, polypyrrole, and NaNbO₃ obtained specific capacitances of $11.5 \pm 1.2 \text{ mF cm}^{-2}$ at 0.5 mA cm^{-2} with 90.9% retention in 0.5 M Na₂SO₄ electrolyte and $4.1 \pm 1.3 \text{ mF cm}^{-2}$ at 0.5 mA cm^{-2} with 86.4% retention in hydrogel, both after 1,000 GCD cycles. Such results highlights the potential use of these materials through elucidated synthesis methods that facilitate the scalability of electrodes for supercapacitors.

Key words: Electrode's Scale-up; Supercapacitors; Niobium Oxides; Conductive Polymers; Hydrogel.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1:** Número de trabalhos publicados por ano entre 2009 e 2023 usando as seguintes palavras-chave na base de dados Scopus (<https://www.scopus.com/>), pesquisa realizada em 27 de fevereiro de 2024. (A) Palavra-chave: "Supercapacitor" (B) Palavras-chave: "Supercapacitor Conducting Polymer", "Supercapacitor Hydrogel", "Supercapacitor Niobium", "Supercapacitor Scale-up".....24
- FIGURA 2:** Dispositivos de armazenamento de energia. (A) Diagrama de Ragone relacionando as densidades de energia e potência para tipos de dispositivos de armazenamento de energia. Retirado de Pershanea e colaboradores [17]. (B) Capacitor convencional e (C) Desenho esquemático acúmulo de cargas em capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica. Retirado de Kim e colaboradores [19].....26
- FIGURA 3:** Diferentes tipos de mecanismos redox reversíveis que dão origem à pseudocapacitância: (a) deposição de sobrepotencial, (b) pseudocapacitância redox e (c) pseudocapacitância de intercalação. Retirado de DA SILVA e colaboradores [24].
.....28
- FIGURA 4:** Perfis característicos de voltametria cíclica e curvas de carga e descarga (GCD) para diferenciação de supercapacitores tipo EDLC, pseudocapacitor ou tipo bateria. (A) Voltamogramas sobrepostos onde curva 1 **vermelha** é típica de EDLC, curva pontilhada 2 **preta** é típica de pseudocapacitor e curva pontilhada **azul** 3 é típica de material tipo bateria. (B) Curvas de descargas sobrepostas onde curva 1 **vermelha** é típica de EDLC, curva pontilhada 2 **preta** é típica de pseudocapacitor e curva pontilhada **azul** 3 é típica de material tipo bateria. Retirado e adaptado de XIE e colaboradores [26]. (C) Voltamogramas separados de EDLCs, pseudocapacitores e material tipo bateria. (D) Curvas GCD separados de EDLCs, pseudocapacitores e material tipo bateria. Retirado e adaptado de [2].....30
- FIGURA 5:** Representações esquemáticas de diferentes abordagens possíveis na hibridização de materiais eletroativos para dispositivos de supercapacitores e/ou baterias. Retirado de Dubal e colaboradores [16].32
- FIGURA 6:** Designs de supercapacitores mais comuns fabricados e encontrados comercialmente. (A) Células tipo moeda; (B) Célula cilíndrica; (C) Pouch cell. Retirado de Muzaffar e colaboradores [27].....35
- FIGURA 7:** Conceito modular com multicélulas para supercapacitores. (A) Estrutura modular de Pouch cell para tampa bagageira do Volvo S80 montada com quatro

células tamanho A4, visando iluminar uma série de LEDs no veículo; (B) Estrutura de dois conjuntos de quatro células tamanho A5, sendo integradas e conectadas em uma viga entre duas conchas pré-preparadas para abertura de porta de aeronave. Retirado e adaptado de Greenhalgh e colaboradores [30]. C) Estrutura modular com 54 células cilíndricas comercializado pela empresa Skeleton. Retirado e adaptado de site Skeleton acessado em 29.Fev.2024: <https://www.skeletontech.com/en/supercapacitor-modules> [31].....37

FIGURA 8: Exemplos de arquiteturas e formas de montagem de supercapacitores flexíveis. Retirado de Wang e colaboradores [34].38

FIGURA 9: Ilustração de método de fabricação simples e permitindo escalabilidade de supercapacitores flexíveis. (A) Equipamento de impressão da tinta contendo materiais eletroativos (PEDOT:PSS e carvão ativado). (B) Serigrafia da tinta sob papel e colocação eletrólito separador com líquido iônico (C) Etapa de corte (D) Laminação e dobra em i) uma célula individual, ii) 4 células em paralelo, iii) várias células sanfonadas em série (E-F) Dispositivo com 6 células pronto para aplicação. Adaptado de Brooke e colaboradores [41].40

FIGURA 10: Estrutura química das unidades repetitivas do Alginado: Ácido α -L-gulurônico (G); Ácido β -D-manurônico (M) e alternada Ácido α -L-gulurônico e β -D-manurônico (GM). Adaptado de Armelin e colaboradores [50].42

FIGURA 11: Representação esquemática da reticulação de íons bivalentes no hidrogel de alginato, utilizando Ca^{2+} como exemplo, no modelo de ligação iônica cruzada conhecido como *egg-box*. Retirado de Kuhbeck e colaboradores [58].43

Figura 12: Exemplos de diferentes fases de óxidos de nióbio, alguns tipos de polimorfismo do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e niobato alcalino. (A) diferentes fases estequiométricas e não estequiométricas; (B) Estrutura ortorrômbica T- Nb_2O_5 ; (C) Estrutura tetragonal M- Nb_2O_5 ; (D) Estrutura monoclínica B- Nb_2O_5 ; (E) Estrutura monoclínica H- Nb_2O_5 ; (F) Estrutura perovskita de niobato alcalino (exemplo $NaNbO_3$). Retirado e adaptado de Nico e colaboradores [62].46

FIGURA 13: Mecanismo de formação de óxido a partir de tratamento hidrotermal. Adaptado de Jianlin e colaboradores [77].47

FIGURA 14: Evolução estrutural proposta durante a síntese hidrotérmica de niobato de sódio ($NaNbO_3$). Nióbio em verde, oxigênio em vermelho, sódio em amarelo e hidrogênio em branco. Retirado de Skjaervo e colaboradores [3].48

FIGURA 15: Estrutura de alguns polímeros condutores conjugados (a) PANI, (b) Polipirrol (PPI), (c) Politiofeno e (d) PEDOT. Retirado de Yongqin e Liming [8].	51
FIGURA 16: Mecanismo de eletropolimerização do polipirrol (PPI). Adaptado de Genies e colaboradores [90].	52
FIGURA 17: Exemplo de formação de compósito de polímeros condutores (PPI) híbrido com óxidos metálicos (MnO ₂) e material carbonáceo (nanotubo de carbono). (A) Ilustração da sequência de síntese para formação do compósito com nanotubos de carbono, polipirrol e MnO ₂ . (B) Imagem de MET do compósito. (C) Resultado da retenção da capacitância com número de ciclos de carga e descarga. Adaptado de Li e colaboradores [99].	54
FIGURA 18: Estrutura cristalina do grafite (A) forma hexagonal com camadas empilhadas no estilo ABAB; (B) forma romboédrica com camadas empilhadas no estilo ABCABC. Retirado e adaptado de Burchell [105].	57
FIGURA 19: Compósito de grafite expandido com polipirrol em substrato de papel como eletrodo de supercapacitor. (A) Ilustração esquemática da síntese compósito sob o substrato de papel; (B) Foto do substrato de papel antes e após deposição de grafite expandido e posteriormente polimerizado o PPI; (C) Imagem de MEV do eletrodo com 800 segundos de eletrodo deposição do PPI antes caracterização eletroquímica; (D) Retenção da capacitância com 5.000 ciclos a 5,0 mA cm ⁻² dos eletrodos com os nanocompósitos fabricados. Adaptado de Yuksel e colaboradores [108].	58
FIGURA 20: Dispositivo utilizado para a prensagem do material sintetizado sobre malha de aço. (A) visão geral do dispositivo; (B) visão explodida dos componentes do dispositivo; (C) configuração do dispositivo durante o processo de prensagem.	65
Figura 21: Ilustração esquemática dos principais resultados apresentados nessa tese.	72
FIGURA 22: Ilustração das interações do bloco G com (A) alginato através de ligações de hidrogênio em meio ácido e (B) alginato reticulado com Ca ²⁺ sob o mecanismo egg-box. Retirado de Bennacef e colaboradores [56].	75
FIGURA 23: Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura dos hidrógeis de alginato de sódio em eletrodo impresso de carbono. (A) Célula em que hidrogel foi caracterizado em eletrodo de carbono impresso (B) Hidrogel de alginato puro. (C) Hidrogel reticulado com HNO ₃ (D) Hidrogel reticulado com CaCl ₂ (E) Hidrogel	

reticulado com reticulado com HNO ₃ e CaCl ₂ (F) Comparativo voltametria cíclica hidrogéis a 100 mV.s ⁻¹	77
FIGURA 24: Imagens de MEV. (A - B) Eletrodo de polipirrol; (C - D) Eletrodo de polipirrol e Nb _x O _y ; (E) Estruturas globulares do polipirrol retirado de Wang e colaboradores [100].....	82
FIGURA 25: Imagens de MET em (A - C) Eletrodo de polipirrol; (D – I) Eletrodo de polipirrol e Nb _x O _y	83
FIGURA 26: Célula de 3 eletrodos para caracterização eletroquímica em hidrogel de alginato reticulado com HNO ₃ e CaCl ₂ ; (A) Dispositivo montado enrolado em papel parafilm. (B) Vista explodida do dispositivo e descrevendo seus componentes. (C) Célula de 3 eletrodos durante as caracterizações.....	84
FIGURA 27: Resultados da caracterização eletroquímica eletrodos em hidrogel de alginato reticulado com HNO ₃ e CaCl ₂ (A) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura em eletrodo de polipirrol; (B) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura em eletrodo de polipirrol e Nb _x O _y ; (C) Curvas GCD em diferentes cargas em eletrodo de polipirrol. (D) Curvas GCD em diferentes cargas em eletrodo de polipirrol e Nb _x O _y ; (E) Voltametria cíclica a 50mV.s ⁻¹ comparando eletrodo de polipirrol (preto) com eletrodo de polipirrol + Nb _x O _y (vermelho). (F) Curva GCD a 13,26 μA.cm ⁻² comparando eletrodo de polipirrol (preto) com eletrodo de polipirrol + Nb _x O _y (vermelho). (G) Capacitâncias específicas em mF.cm ⁻² obtidas comparando eletrodo de polipirrol (preto) com eletrodo de polipirrol + Nb _x O _y (vermelho). (H) Queda Ôhmica em obtidas comparando eletrodo de polipirrol (preto) com eletrodo de polipirrol + Nb _x O _y (vermelho).....	86
FIGURA 28: Imagens de MEV em (A – B) Matéria prima Nb _x O _y ; (C – D) Eletrodo com grafite; (E – F) Eletrodo com grafite e polipirrol; (G – H) Eletrodo com grafite e Nb _x O _y ; (I – J) Eletrodo com grafite, Nb _x O _y e polipirrol.....	89
FIGURA 29: Imagens de MET em (A – C) Eletrodo com grafite (D – F) Eletrodo com grafite e polipirrol (G – I) Eletrodo com grafite e Nb _x O _y (J – L) Eletrodo com grafite, Nb _x O _y e polipirrol.	91
FIGURA 30: Caracterização eletrodos através das espectroscopias do infravermelho (FTIR) em modo de reflexão total atenuada (ATR) (A) e Raman com laser de 532 nm (B).	93
Figura 31: Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H ₂ O a 25°C, 75°C e 95°C. Retirado de Asselin e colaboradores [128].....	95

FIGURA 32: Principais resultados da caracterização eletroquímica entre eletrodos de grafite (**preto**); grafite e polipirrol (**azul**); grafite e Nb_xO_y (**verde**); e grafite, polipirrol e Nb_xO_y (**marron**) em Na₂SO₄ 0,5M e em hidrogel de alginato reticulado com CaCl₂ e HNO₃. (A) Voltametria cíclica a 50mV.s⁻¹ em Na₂SO₄ 0,5M. (B) Voltametria cíclica a 50mV.s⁻¹ em hidrogel. (C) Curva galvanostática de carga e descarga a 0,1 mA.cm⁻² em Na₂SO₄ 0,5M. (D) Curva galvanostática de carga e descarga a 0,1 mA.cm⁻² em hidrogel. (E) Capacitâncias específicas em Na₂SO₄ 0,5M. (F) Capacitâncias específicas em hidrogel. (G) Quedas ôhmicas em hidrogel.96

Figura 33: Síntese definida e proposta de Scale-up de eletrodos de supercapacitores baseados em Grafite, óxidos de nióbio ou niobatos (ex.: NaNbO₃) e polímeros condutores (ex.: Polipirrol)..... 104

Figura 34: Caracterização da matéria prima Nb_xO_y e niobato de sódio após síntese hidrotermal via (A) Difração de raios X e (B) Espectroscopia Raman. 109

Figura 35: Imagens de MEV da matéria prima Nb_xO_y (A e B); MEV (C e D) e MET (E) do niobato de sódio após síntese hidrotermal. 110

Figura 36: Imagens de MEV dos eletrodos de grafite (A e B); grafite e polipirrol (C e D); grafite e NaNbO₃ (E e F); Grafite, polipirrol e NaNbO₃ (G e H). 112

Figura 37: Imagens de MET dos eletrodos de grafite (A, B e C); grafite e polipirrol (D, E e F); grafite e NaNbO₃ (G, H e I); Grafite, polipirrol e NaNbO₃ (J, K e L)..... 112

Figura 38: Espectros Raman dos eletrodos de grafite; grafite e polipirrol; grafite e NaNbO₃; grafite, polipirrol e NaNbO₃. 113

Figura 39: Principais resultados da caracterização eletroquímica entre eletrodos de grafite (**preto**); grafite e polipirrol (**azul**); grafite e NaNbO₃ (**verde**); e grafite, polipirrol e NaNbO₃ (**marron**) em Na₂SO₄ 0,5M e em hidrogel de alginato reticulado com CaCl₂ e HNO₃. (A) Voltametria cíclica a 50mV.s⁻¹ em Na₂SO₄ 0,5M. (B) Voltametria cíclica a 50mV.s⁻¹ em hidrogel. (C) Curva galvanostática de carga e descarga a 0,1 mA.cm⁻² em Na₂SO₄ 0,5M. (D) Curva galvanostática de carga e descarga a 0,1 mA.cm⁻² em hidrogel. (E) Capacitâncias específicas em Na₂SO₄ 0,5M. (F) Capacitâncias específicas em hidrogel. (G) Quedas ôhmicas em Na₂SO₄ 0,5M. (H) Quedas ôhmicas em hidrogel..... 115

Figura 40: Curvas galvanostáticas de 1.000 ciclos de carga e descarga a 0,5 mA cm⁻² dos eletrodos de grafite (**preto**); grafite e polipirrol (**azul**); grafite e NaNbO₃ (**verde**); e grafite, polipirrol e NaNbO₃ (**marron**). Caracterização em (A) em eletrólito aquoso

Na₂SO₄ 0,5M e (B) eletrólito em gel em hidrogel de alginato reticulado com CaCl₂ e HNO₃. 118

Figura 41: Diagrama de Ragone correlacionando densidade de energia em mWh.m⁻² e densidade de potência em W.m⁻² para cada densidade de corrente aplicada (entre 0,1 a 1,0 mA.cm⁻²) nos eletrodos de grafite (**preto**); grafite e polipirrol (**azul**); grafite e NaNbO₃ (**verde**); e grafite, polipirrol e NaNbO₃ (**marron**). Caracterização em (A) em eletrólito aquoso Na₂SO₄ 0,5M e (B) eletrólito em gel em hidrogel de alginato reticulado com CaCl₂ e HNO₃. 119

Figura 42: Histórico escolar do doutorado em química pela UFPR, retirado pelo sistema SIGA em 05 de Março de 2024. 128

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1:** Configuração dos eletrodos de grafite, polipirrol e Nb_xO_y em malha de aço. Valores entre parênteses é a fração mássica do componente no eletrodo.66
- TABELA 2:** Configuração dos eletrodos de grafite, polipirrol e $NaNbO_3$ em malha de aço. Valores entre parênteses é a fração mássica do componente no eletrodo.68
- TABELA 3:** Comparativo de pH e condutividade dos hidrogéis de alginato com diferentes os reticulantes Ca^{2+} e H^+74

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	-	Âmperes
i	-	Corrente elétrica
E_{RED}^0	-	Potencial padrão de redução a 25°C
DRX	-	Difratometria de Raios X
FTIR	-	do inglês: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
MEV	-	Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	-	Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva
MET	-	Microscópio Eletrônico de Transmissão
VC	-	Voltametria Cíclica
GCD	-	Curva Galvanostática de Carga e Descarga
EDLC	-	Capacitor Eletroquímica de Dupla Camada
Nb_xO_y	-	Matéria prima com mistura de óxidos de nióbio
PPI ou PPy	-	Polipirrol (PPy: do inglês, Polypyrrole)
Cs	-	Capacitância Específica
$t_{descarga}$	-	Tempo da etapa de descarga elétrica
$A_{eletrodo}$	-	Área geométrica do eletrodo
$\Delta V_{\text{ôhmica}}$	-	Queda ôhmica

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
1.1	SUPERCAPACITORES.....	25
1.2	ARQUITETURAS E SCALE-UP DE SUPERCAPACITORES	33
1.3	REVISÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS.....	41
1.3.1	USO DE HIDROGÉIS DE ALGINATO PARA SUPERCAPACITORES	41
1.3.2	USO DE ÓXIDOS DE NÍOBIO E/OU NIOBATOS PARA SUPERCAPACITORES	44
1.3.3	USO DE POLÍMEROS CONDUTORES PARA SUPERCAPACITORES.....	50
1.3.4	USO DE GRAFITE PARA SUPERCAPACITORES	55
2.	OBJETIVOS.....	59
2.1	OBJETIVO GERAL.....	59
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	59
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1	REAGENTES	60
3.2	ESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS E INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE AS CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	60
3.3	HIDROGEL BASEADO EM ALGINATO PARA UTILIZAÇÃO COMO ELETRÓLITO EM SUPERCAPACITORES	62
3.4	ESTUDO DA AGREGAÇÃO POLÍMEROS CONDUTORES COM Nb_xO_y E FABRICAÇÃO DE ELETRODOS VISANDO FACILITAR SCALE-UP DE SUPERCAPACITORES.....	63
3.4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE PEDOT E PEDOT/ Nb_xO_y	63
3.4.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE PEDOT:PSS E PEDOT:PSS/ Nb_xO_y EM MALHA DE AÇO.....	63
3.4.3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS POLIPIRROL E POLIPIRROL/ Nb_xO_y	64
3.4.4	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS COM GRAFITE, POLIPIRROL E Nb_xO_y EM MALHA DE AÇO	65
3.4.5	SÍNTESE DE NIOBATO DE SÓDIO ($NaNbO_3$), CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DE ELETRODOS COM GRAFITE, POLIPIRROL E $NaNbO_3$ EM MALHA DE AÇO.....	67
3.5	TRATAMENTO DOS DADOS NAS CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	69
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70

4.1	ESTUDO DE HIDROGEL BASEADO EM ALGINATO PARA UTILIZAÇÃO COMO ELETROLITO EM SUPERCAPACITORES	73
4.2	ESTUDO DA AGREGAÇÃO POLÍMEROS CONDUTORES COM Nb_xO_y PARA VIABILIZAR SCALE-UP DA FABRICAÇÃO DE ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES.....	79
4.2.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE POLIPIRROL E POLIPIRROL/ Nb_xO_y	80
4.2.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS COM GRAFITE, POLIPIRROL E Nb_xO_y EM MALHA DE AÇO	87
4.2.3	DEFINIÇÃO DA SÍNTESE COM MELHOR AGREGAÇÃO ENTRE POLÍMEROS CONDUTORES E Nb_xO_y DE MODO A VIABILIZAR FABRICAÇÃO DE ELETRODOS PARA <i>SCALE-UP</i> DE SUPERCAPACITORES	102
4.3	INFLUÊNCIA DE SÍNTESE HIDROTERMAL NA MATÉRIA PRIMA Nb_xO_y E FABRICAÇÃO ELETRODOS COM NIOBATO DE SÓDIO.....	105
4.3.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO $NaNbO_3$	105
4.3.2	FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS COM GRAFITE, POLIPIRROL E NIOBATO DE SÓDIO ($NaNbO_3$) EM MALHA DE AÇO	111
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	121
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	123
5.2	PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORADO.....	124
5.3	OUTRAS ATIVIDADES RELEVANTES REALIZADAS DURANTE O DOUTORADO	125
5.4	DESEMPENHO ACADÊMICO E PERÍODO SANDUÍCHE.....	127
6.	REFERÊNCIAS.....	129
	APÊNDICE I: CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO (Nb_xO_y) VIA MEV, EDS E ESPECIFICAÇÃO CONFORME FABRICANTE CBMM (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO)	143
	APÊNDICE II: SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE PEDOT E PEDOT/Nb_xO_y.....	146
	APÊNDICE III: SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE PEDOT:PSS E PEDOT:PSS/Nb_xO_y	150
	APÊNDICE IV: ESPECTROS EDS ELETRODOS PENSADOS VIA SÍNTESE QUÍMICA PPI E PPI/Nb_xO_y.....	154
	APÊNDICE V: ESPECTROS EDS ELETRODOS PENSADOS EM MALHA DE AÇO BASEADOS EM GRAFITE, POLIPIRROL E Nb_xO_y	156

APÊNDICE VI: CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA ELETRODOS PRENSADOS DE GRAFITE.	161
APÊNDICE VII: CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA ELETRODOS PRENSADOS DE GRAFITE E POLIPIRROL.	163
APÊNDICE VIII: CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA ELETRODOS PRENSADOS DE GRAFITE E NB_xO_y	165
APÊNDICE IX: CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA ELETRODOS PRENSADOS DE GRAFITE, PPI E NB_xO_y	167
APÊNDICE X: ESPECTROS EDS DO NIOBATO DE SÓDIO ($NaNBO_3$) E ELETRODOS PRENSADOS EM MALHA DE AÇO BASEADOS EM GRAFITE, POLIPIRROL E NIOBATO DE SÓDIO ($NaNBO_3$).	169
APÊNDICE XI: CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA ELETRODOS PRENSADOS DE GRAFITE E NIOBATO DE SÓDIO ($NaNBO_3$).	174
APÊNDICE XII: CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA ELETRODOS PRENSADOS DE GRAFITE, POLIPIRROL E NIOBATO DE SÓDIO ($NaNBO_3$).	175
APÊNDICE XIII: COMPARATIVO DA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS COM NB_xO_y VERSUS $NaNBO_3$	176

1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico em busca de fontes de energia renováveis e sustentáveis são vitais para o desenvolvimento da sociedade. O desenvolvimento de sistemas mais eficientes em termos de quantidade de energia acumulada e eficiência de liberação, sendo ecologicamente mais sustentáveis e de baixo custo, são os principais aspectos considerados para a minimizar o impacto ambiental e fornecer alternativas às fontes de energia baseadas em carvão, gás e petróleo. Tecnologias baseadas em biocombustíveis e/ou em fundamentos da eletroquímica com foco em geração/armazenamento de energia, tais como: baterias, supercapacitores, células solares e células a combustível, são bastante promissoras. O interesse científico nas últimas décadas vem aumentando significativamente de modo a potencializar o respectivo uso dessas tecnologias tanto na criação/atualização de novos produtos (exemplos: dispositivos eletrônicos portáteis, vestíveis e/ou com conectividade como no uso de celulares e/ou notebooks) quanto na substituição e/ou hibridização de sistemas para geração/armazenamento de energia (exemplos: funções em sistemas de frenagem regenerativa, start-stop ou aumento eficiência de baterias em veículos híbridos, elétricos e/ou geradores estacionários).

Dentre essas tecnologias, os supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia com propriedades híbridas entre capacitores convencionais (alta densidade potência), baterias e células a combustível (alta densidade de energia) e fundamentais para contribuir com todo esse cenário. Sua importância científica pode ser evidenciada através da compilação realizada no portal Scopus (<https://www.scopus.com/>), a qual ilustra o aumento do número de publicações nos últimos 15 anos (2009 - 2023) utilizando-se a palavra-chave “*Supercapacitor*” em pesquisa feita em 27 de fevereiro de 2024 **[FIGURA 1 (A)]**. Em grande parte dessas publicações, encontram-se supercapacitores sob diversas estruturas com (nano)materiais, em sua grande maioria baseados em carbono, polímeros condutores e/ou óxidos metálicos.

No contexto brasileiro, a utilização de nióbio também se faz atrativa nesse tipo de aplicação, uma vez que o Brasil é o maior detentor de reservas de nióbio do mundo e esse material se mostra promissor para aplicação em dispositivos eletroquímicos de

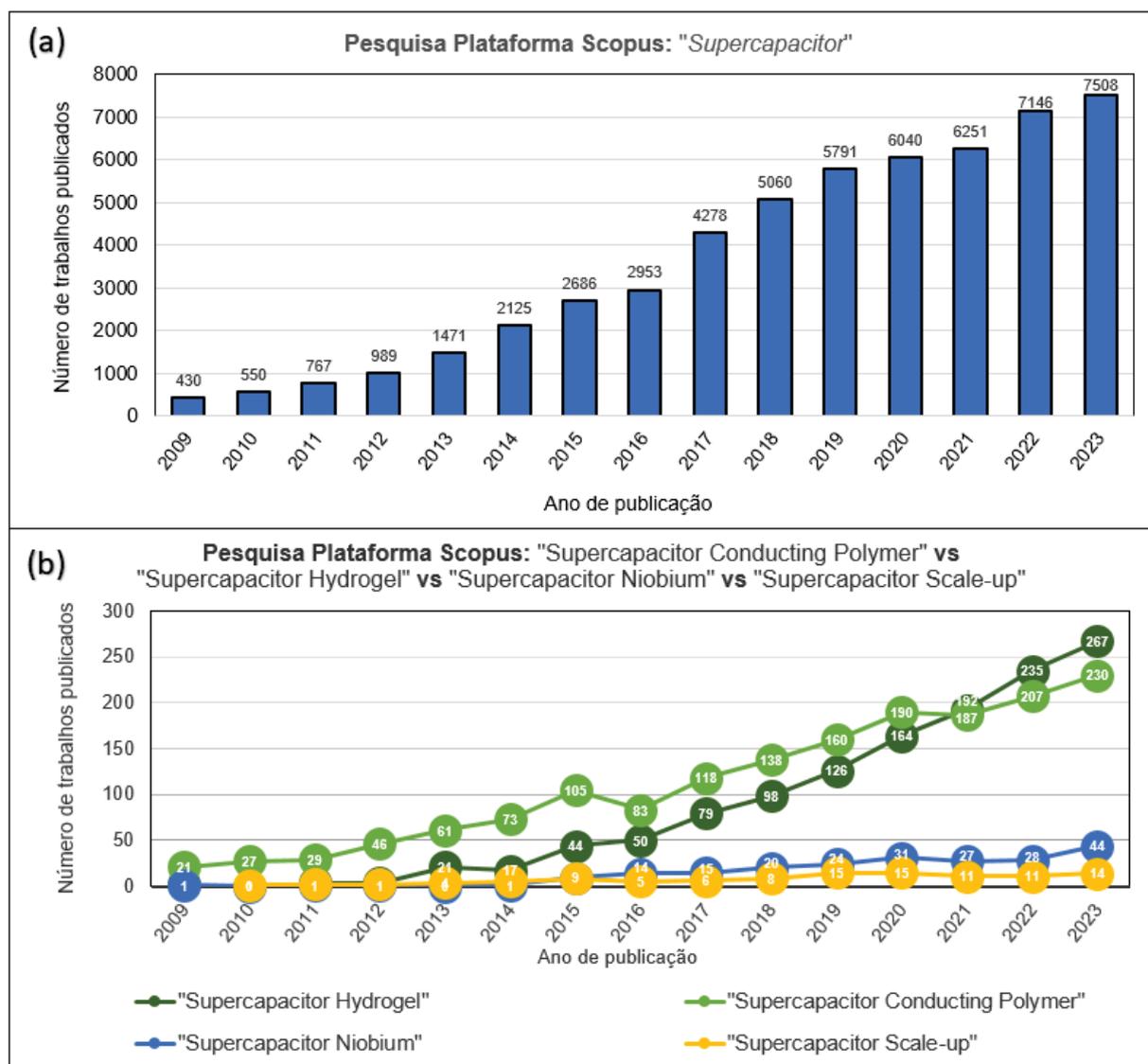
armazenamento de energia. Óxidos de nióbio são utilizados nesses tipos de dispositivos (por exemplo, em eletrodos de baterias de íons lítio), apresentam polimorfismo dependendo da síntese de obtenção e suas estruturas cristalográficas contribuem para o armazenamento de energia do sistema tanto via possível mecanismo de intercalação de íons na interface eletrodo/eletrólito quanto com possíveis reações redox, dependendo da estrutura existente do óxido de nióbio no sistema [1 - 3]. Adicionalmente, é amplamente difundido a utilização dos polímeros condutores polipirrol (PPI) ou PEDOT em supercapacitores. Esses apresentam comportamento pseudocapacitivo de armazenamento de energia através da existência de reações redox ao longo da cadeia polimérica e na interface eletrodo/eletrólito de acordo com o potencial aplicado (voltagem) [4 - 7]. Outra vantagem alinhada com essa capacidade de armazenamento de energia dos polímeros condutores é a presença de flexibilidade desse material, a qual, é relevante para viabilizar principalmente a fabricação de novas gerações de dispositivos eletrônicos vestíveis [8 - 10]. Dessa forma, combinações dessas classes de materiais (óxidos de nióbio com polímeros condutores) podem potencializar as propriedades de pseudocapacitância de supercapacitores através da somatória da contribuição individual de cada mecanismo de armazenamento de energia, obtendo assim um dispositivo de melhor performance [11].

Além dos materiais eletroativos dos eletrodos para supercapacitores, a escolha do eletrólito para viabilizar *scale-up* de supercapacitores é de extrema importância. Aspectos relacionados à segurança, volatilidade, condutividade, toxicidade, janela de potencial de trabalho (diretamente proporcional capacidade de densidade de energia do sistema) e flexibilidade para o dispositivo devem ser levados em consideração. Atualmente em supercapacitores comerciais, são geralmente empregados eletrólitos orgânicos (exemplos são sais condutores baseados em tetrafluoroborato de tetraetilamônio, acetronitrila ou carbonato de propileno dissolvidos em solventes orgânicos), visto que não sofrem restrições das reações de evolução de hidrogênio ou oxigênio como nos eletrólitos aquosos (janela potencial aprox. 1,23 V) resultando em uma ampla janela de potencial de trabalho de aproximadamente 2,5 ~ 3,0 V [11, 12], entretanto estes apresentam alta toxicidade, risco segurança devido sua inflamabilidade (baixo ponto de fulgor), necessitam de dispositivos hermeticamente

bem vedados para mitigar riscos de vazamento, sendo assim isentos de flexibilidade e possuem alto custo. Como alternativa, é proposta a utilização de hidrogéis como eletrólitos, permitindo a manufatura de supercapacitores flexíveis, isentos de toxicidade, mais sustentáveis (muitas vezes biodegradáveis), baixo risco de vazamento, maior segurança, em alguns casos até possuindo capacidade auto-regenerativa [13], facilitando o “*scale-up*” de dispositivos e podendo alcançar uma janela de potencial de até 1,23 ~ 2,1 V, onde a estrutura porosa da matriz polimérica com retenção de moléculas de água tem a possibilidade de mitigar ocorrência das reações de evolução de hidrogênio ou oxigênio. [11, 12, 14, 15]

Mediante aos cenários apresentados, o estudo de estratégias para viabilizar futuro *scale-up* de supercapacitores baseados em óxidos de nióbio ou niobatos agregados com polímeros condutores como materiais eletroativos de eletrodos de supercapacitores, alinhado ao uso de hidrogel como eletrólito baseado em alginato (polímero natural e biodegradável), é o propósito e inovação dessa tese. Dessa forma, esse estudo corrobora tanto para o desenvolvimento tecnológico e econômico com a utilização de matérias primas considerando disponibilidade nacional e não tóxicas, quanto para o desenvolvimento científico, visto que são modestos o volume de trabalhos utilizando óxidos de nióbio ou niobatos em supercapacitores, há poucas evidências na literatura de estudos da agregação de óxidos de nióbio ou niobatos com polímeros condutores como materiais eletroativos para eletrodos de supercapacitores visando combinar diferentes mecanismos de armazenamento de energia, bem como, são carentes o número de trabalhos em relação à métodos de fabricação simples e robustos de dispositivos e/ou eletrodos a fim de viabilizar escala piloto e/ou de produção seriada (termo em inglês “*scale-up*”) de supercapacitores **[FIGURA 1 (B)]**.

FIGURA 1: Número de trabalhos publicados por ano entre 2009 e 2023 usando as seguintes palavras-chave na base de dados Scopus (<https://www.scopus.com/>), pesquisa realizada em 27 de fevereiro de 2024. (A) Palavra-chave: "Supercapacitor" (B) Palavras-chave: "Supercapacitor Conducting Polymer", "Supercapacitor Hydrogel", "Supercapacitor Niobium", "Supercapacitor Scale-up".



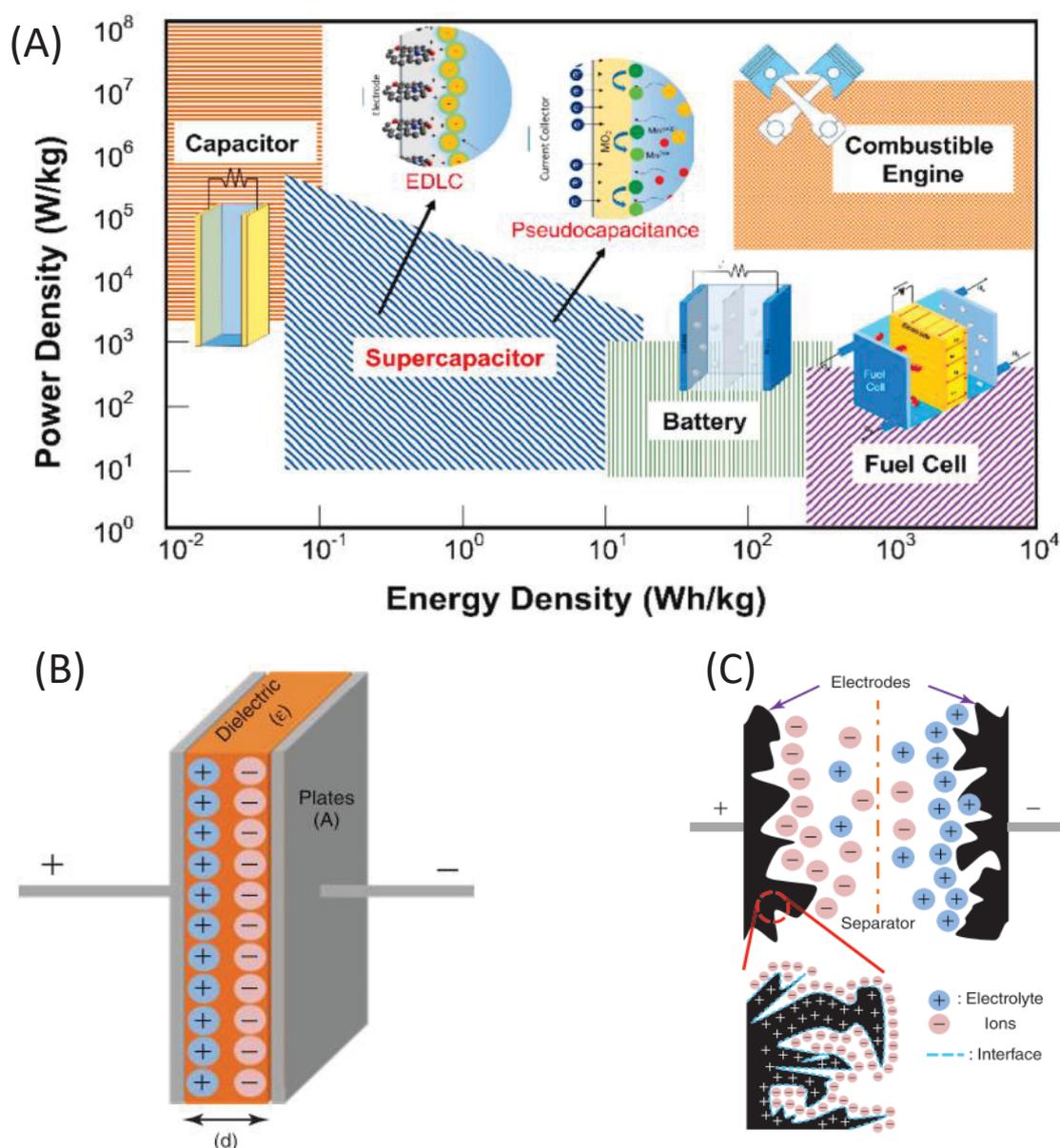
1.1 SUPERCAPACITORES

Os principais parâmetros que diferenciam os dispositivos de armazenamento de energia entre si são: densidade de energia e a densidade de potência. Estes podem ser definidos, respectivamente, em relação a capacidade de armazenamento de energia e rapidez com que essa energia pode ser liberada pelo dispositivo [11, 16]. O diagrama de Ragone classifica diferentes classes de materiais baseados nesses parâmetros **[FIGURA 2 (A)]** [16, 17]. Por exemplo, nas baterias e células a combustível a geração de energia ocorre a partir de reações (eletro)químicas reversíveis pela intercalação de íons no material eletroativo, logo são sistemas com alta densidade de energia, porém demoram para realizar a liberação da mesma (baixa densidade de potência) principalmente devido a restrições referentes a cinética de transferência de carga e/ou transporte de massa do sistema. Entretanto, em capacitores convencionais ocorre a situação oposta devido ao mecanismo de funcionamento, essa classe possui baixa densidade de energia, porém a liberação ocorre de modo bastante rápido, não ficando restritos à velocidade de reações (eletro)químicas, uma vez que armazenamento se dá com o acúmulo de cargas de um dielétrico na superfície de placas paralelas. A proposta de um supercapacitor é possuir propriedades híbridas em relação a baterias e capacitores convencionais. A alta área superficial dos eletrodos e pequena distância de separação entre as superfícies carregadas dos supercapacitores, são os dois principais fatores que fazem estes materiais se diferenciarem dos capacitores convencionais, uma vez que o armazenamento de cargas ocorre na interface eletrodo-eletrólito e não mais na camada dielétrica **[FIGURA 2 (B) e (C)]**, proporcionando à essa classe de materiais maior densidade de energia [16, 18, 19].

O desenvolvimento de novos materiais sustentáveis que possam ser utilizados em supercapacitores, aliado à longa vida útil, robustez, baixo custo, seguros e *scale-up* viável, são amplamente desejáveis [16, 20]. As classes de materiais mais estudados para essas aplicações são derivados de carbono, polímeros condutores e óxidos metálicos, onde o uso geralmente é empregado em escala nanométrica visando maximizar a performance, uma vez que quanto maior a área superficial dos materiais eletroativos, os mecanismos de acúmulo e/ou transferência de cargas são geralmente

otimizados. As características e o mecanismo de armazenamento de carga do material eletroativo, fazem os supercapacitores serem divididos em duas principais categorias: capacitores eletroquímicos de dupla camada (do inglês, EDLCs: *Electrochemical Double Layer Capacitors*) e os pseudocapacitores [18, 20, 21].

FIGURA 2: Dispositivos de armazenamento de energia. (A) Diagrama de Ragone relacionando as densidades de energia e potência para tipos de dispositivos de armazenamento de energia. Retirado de Pershanna e colaboradores [17]. (B) Capacitor convencional e (C) Desenho esquemático acúmulo de cargas em capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica. Retirado de Kim e colaboradores [19].



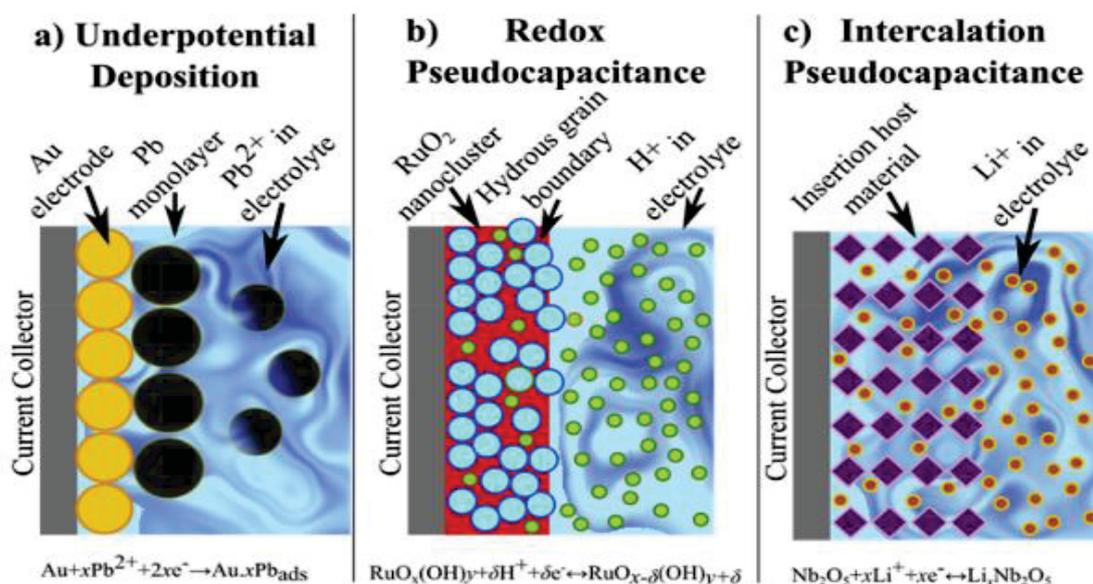
A capacitância de um EDLC surge a partir do acúmulo de cargas devido à adsorção de íons na interface eletrodo / eletrólito, sendo o seu desempenho altamente dependente da área interfacial, rugosidade e porosidade do material eletroativo, bem como, da natureza do eletrólito **[FIGURA 2 (C)]**. Materiais com características de um EDLC apresentam poucas alterações morfológicas ou químicas durante o processo de carga/descarga. Isso se deve ao mecanismo de armazenamento de carga, que ocorre principalmente através do acúmulo de íons na interface eletrodo/eletrólito com formação de dupla camada elétrica. Nesse processo, não há transferência de cargas ou ocorrência de reações redox entre o eletrodo e o eletrólito e o mecanismo de armazenamento de cargas é reversível, garantindo ao dispositivo longa vida útil, operando com desempenho de cerca de 10^6 ciclos de carga/descarga, enquanto que baterias, por exemplo, alcançam cerca de 10^3 ciclos. Nessa categoria, os materiais derivados de carbono, como os nanotubos de carbono, grafeno e carvão ativado são geralmente empregados, uma vez que apresentam alta estabilidade química e elevada área superficial (principalmente em escala nanométrica) [11, 16, 22].

Já nos pseudocapacitores, além do acúmulo de cargas na interface eletrodo/eletrólito (como nos EDLCs), ocorrem reações redox rápidas e reversíveis nessa interface, gerando também contribuição de corrente faradaica, além da corrente capacitiva para o armazenamento de energia. De acordo com Conway [23], existem 3 diferentes mecanismos fundamentais dos materiais eletroativos que podem resultar nesse tipo de comportamento pseudocapacitivo: (i) *deposição por sobrepotencial*; (ii) *pseudocapacitância redox (por exemplo com óxidos de metais de transição e polímeros condutores intrínsecos)* e (iii) *pseudocapacitância de intercalação (por exemplo em materiais hospedeiros de íons Li^+ ou Na^+)*. Na **FIGURA 3** são apresentados ilustrações esquemáticas desses mecanismos [2, 23, 24].

O mecanismo eletroquímico de deposição por sobrepotencial pode ser verificado quando íons metálicos formam uma monocamada adsorvida em uma superfície ou substrato metálico de diferente natureza química e o potencial aplicado é acima do potencial redox padrão desses íons metálicos (sobrepotencial), ocasionando assim em deposição de material. Um exemplo típico é a deposição de chumbo metálico na superfície de um substrato de ouro quando submetido a um sobrepotencial **[FIGURA 3 (A)]**. Em contrapartida, a pseudocapacitância redox ocorre

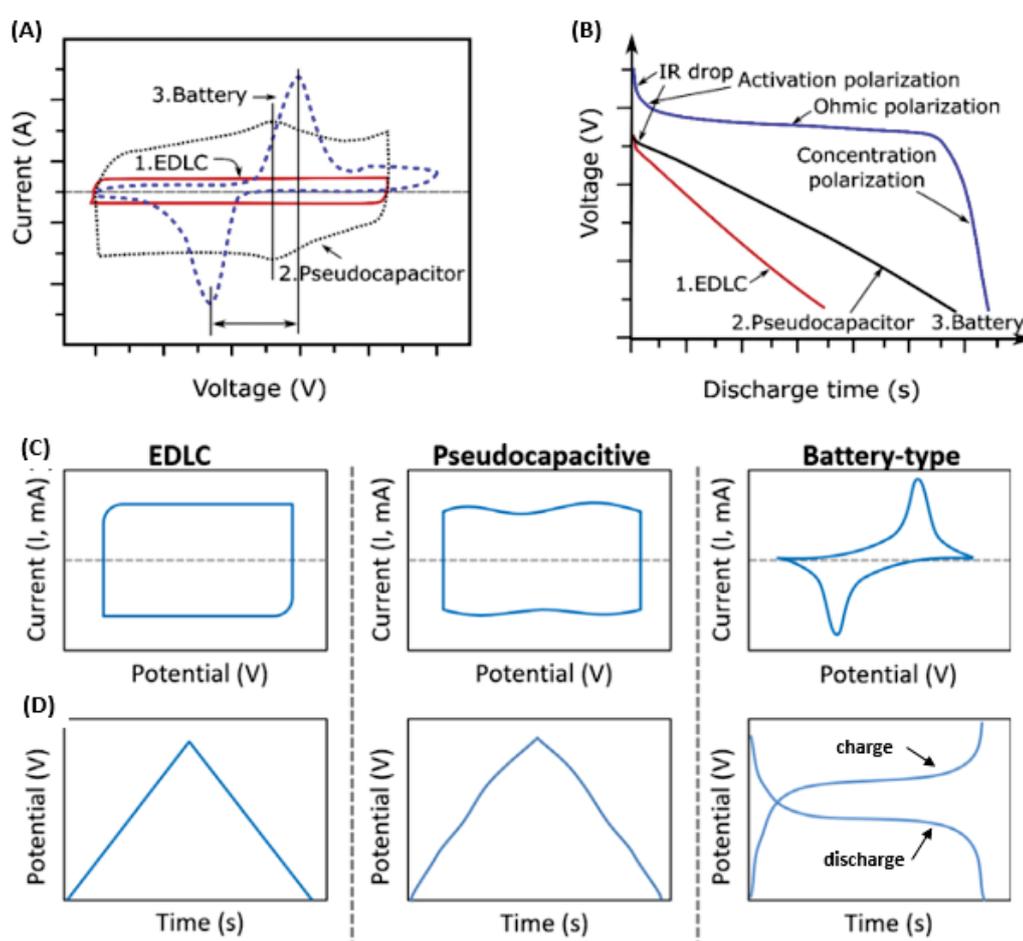
quando íons presentes na fase sólida (por exemplo, adsorvidos na superfície ou próximo à superfície de um eletrodo de óxido metálico) resultam na ocorrência de um processo faradaico (redox), neste caso, um exemplo clássico é a oxidação-redução do par redox Ru(III)/Ru(IV) presente em eletrodos de dióxido de rutênio hidratado ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) [FIGURA 3 (B)]. Por fim, a pseudocapacitância de intercalação ocorre com a inserção de íons nos canais ou camadas de um material redox-ativo sem alterações na estrutura cristalina desse material refém e com um concomitante processo de transferência de carga (faradaico). O exemplo, neste caso, é a inserção (intercalação) de íons Li^+ na estrutura de Nb_2O_5 ou MnO_2 [FIGURA 3 (C)] [24, 25]. Na prática, geralmente a classe dos pseudocapacitores apresentam maiores valores de capacitância e densidade de energia quando comparado aos EDLC's, entretanto são obtidos menores densidade de potência. Neste contexto, polímeros condutores, óxidos e/ou hidróxidos metálicos geralmente são empregados [2, 11, 16, 22].

FIGURA 3: Diferentes tipos de mecanismos redox reversíveis que dão origem à pseudocapacitância: (a) deposição de sobrepotencial, (b) pseudocapacitância redox e (c) pseudocapacitância de intercalação. Retirado de DA SILVA e colaboradores [24].



A diferenciação entre materiais eletroativos com capacitância de dupla camada elétrica (EDLCs), pseudocapacitância e tipo bateria pode ser realizadas através de caracterizações eletroquímicas como voltametria cíclica (VC) e curvas galvanostáticas de carga e descarga (GCD), os diferentes perfis podem ser encontrados na **FIGURA 4**. Supercapacitores tipo EDLC possuem um formato retangular característico na voltametria cíclica, a corrente obtida é denominada corrente capacitiva e se deve, exclusivamente, ao armazenamento de cargas na interface eletrodo / eletrólito formando a dupla camada elétrica. Conseqüentemente é observado formato triangular e linear na caracterização por GCD. No caso de pseudocapacitores, além da contribuição da corrente capacitiva, são observadas pequenas modificações nos perfis do voltamograma e curva GCD, proveniente de reações redox rápidas e reversíveis, pelos mecanismos de pseudocapacitância previamente citados. Para materiais tipo bateria, os picos são bem evidenciados e definidos no voltamograma, bem como, há um alargamento significativo na curva GCD por efeitos de polarização. As reações redox são reversíveis, porém mais lentas que as existentes nos pseudocapacitores, restrições cinéticas e de transporte de massa na interface eletrodo / eletrólito promovem esse comportamento e resultam em maior densidade de energia, quando comparado as demais classes de materiais citadas. [2, 24-26].

FIGURA 4: Perfis característicos de voltametria cíclica e curvas de carga e descarga (GCD) para diferenciação de supercapacitores tipo EDLC, pseudocapacitor ou tipo bateria. (A) Voltamogramas sobrepostos onde curva 1 **vermelha** é típica de EDLC, curva pontilhada 2 **preta** é típica de pseudocapacitor e curva pontilhada **azul** 3 é típica de material tipo bateria. (B) Curvas de descargas sobrepostas onde curva 1 **vermelha** é típica de EDLC, curva pontilhada 2 **preta** é típica de pseudocapacitor e curva pontilhada **azul** 3 é típica de material tipo bateria. Retirado e adaptado de XIE e colaboradores [26]. (C) Voltamogramas separados de EDLCs, pseudocapacitores e material tipo bateria. (D) Curvas GCD separados de EDLCs, pseudocapacitores e material tipo bateria. Retirado e adaptado de [2].



A estratégia de utilizar propriedades mistas dentre essas classes de materiais na construção de dispositivos, entre supercapacitores EDLC, pseudocapacitores ou materiais “tipo bateria”, combinando os diferentes mecanismos de armazenamento de energia apresentados, vem sendo de grande interesse de exploração na literatura. Essas estratégias são chamadas de configurações híbridas entre supercapacitores e baterias, as quais são uma alternativa para maximizar a performance desses

dispositivos dependendo da aplicação desejada [16, 20]. Dubal e colaboradores [16] dão exemplos de estratégias de hibridização tanto na síntese de eletrodos quanto em dispositivos que são apresentadas na **FIGURA 5**. É importante mencionar que para facilitar o entendimento da **FIGURA 5**, os autores consideraram que todos os materiais que são principalmente carregados e descarregados através de reações redox faradaicas são materiais denominados “*Battery-type*” independente do mecanismo, ou seja, essa denominação na **FIGURA 5** é aplicada para pseudocapacitores pelos diferentes mecanismos propostos por Conway [3] já mencionados, bem como, compostos de intercalação ou mesmo aglomerados eletroativos realmente tipo bateria. Por outro lado, a denominação “*(super)capacitor*” faz referência aos materiais carregados através do mecanismo de armazenamento via dupla camada elétrica (EDLCs). É possível observar estratégias de hibridização tanto em um dispositivo utilizando 2 eletrodos com diferentes mecanismos de armazenamento de energia (por exemplo, o uso de um eletrodo com material eletroativo tipo supercapacitor EDLC e outro com comportamento pseudocapacitivo ou tipo bateria), quanto a síntese e/ou agregação diferentes materiais eletroativos que possuem esses diferentes mecanismos de armazenamento de energia em um mesmo eletrodo [16].

O termo “híbrido” nesse aspecto é utilizado no sentido de evidenciar qualquer combinação de dois ou mais mecanismos diferentes. Dessa forma, existem essencialmente quatro tipos de configurações mais prováveis para dispositivos híbridos, em função das propriedades dos materiais eletroativos dos eletrodos e mecanismos de armazenamento de carga, os quais, são descritos a seguir [27 - 29]:

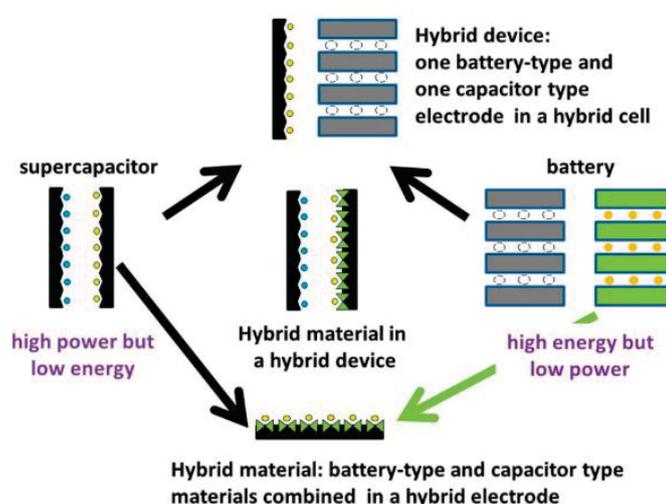
- a) Supercapacitores simétricos: dois eletrodos idênticos, feitos de um único material eletroativo (exemplo: carvão ativado // carvão ativado; ambos com comportamento EDLC)
- b) Dispositivos simétricos híbridos paralelos internos: dois eletrodos idênticos, feitos de pelo menos dois materiais ativos com mecanismos diferentes de armazenamento de carga (exemplo: MnO_2 -grafeno // MnO_2 -grafeno; onde MnO_2 possui comportamento pseudocapacitivo e grafeno comportamento EDCL);
- c) Dispositivos assimétricos híbridos de série interna: dois eletrodos diferentes e cada eletrodo feito de um único material ativo (exemplo: RuO_2 // carvão ativado;

onde RuO_2 possui comportamento pseudocapacitivo e carvão ativado comportamento EDCL);

- d) Dispositivos assimétricos híbridos duplos: dois eletrodos diferentes, cada um constituído por pelo menos dois materiais eletroativos diferentes (exemplo: polipirrol-grafeno // fibras de carbono ativadas por MnO_2 ; onde polipirrol e MnO_2 possuem essencialmente comportamento pseudocapacitivo, bem como, grafeno e fibras de carbono ativadas apresentam essencialmente comportamento EDCL)

Fica evidente que são infinitas as combinações possíveis com a utilização de diferentes propriedades dos materiais eletroativos, design de células, estratégias de hibridização entre eletrodos e dispositivos com propriedades de supercapacitores e/ou baterias, além que devem ser levados em consideração aspectos em relação arquiteturas de montagem de um conjunto de células e viabilidade de *scale-up*. A definição de cada uma dessas etapas, desde a estratégia da síntese do material eletroativo até a estratégia de *scale-up* em si, influência diretamente na robustez e performance do dispositivo de armazenamento de energia para ser utilizado na sociedade. Todos esses aspectos tornam esse campo de pesquisa muito rico e ainda com imenso potencial de exploração [27 - 29].

FIGURA 5: Representações esquemáticas de diferentes abordagens possíveis na hibridização de materiais eletroativos para dispositivos de supercapacitores e/ou baterias. Retirado de Dubal e colaboradores [16].



1.2 ARQUITETURAS E SCALE-UP DE SUPERCAPACITORES

São encontrados muitos trabalhos na literatura com desempenhos notavelmente elevados em termos de densidade de potência e energia de supercapacitores. Entretanto estes resultados devem ser analisados com cautela, uma vez que podem existir diferenças significativas na performance de dispositivos de armazenamento de energia em escala laboratorial, piloto, industrial e até chegarem a um dispositivo comercial para aplicações na sociedade. O termo *scale-up* é empregado no desenvolvimento de métodos para transferir uma tecnologia de escala laboratorial para escala industrial. Para isso ser possível, aspectos como a relação custo/benefício dos materiais utilizados; complexidade de síntese e etapas de manufatura; robustez na aplicação; repetitividade e reprodutibilidade; conceito modular de escalabilidade de células e dispositivos, bem como, o uso de materiais sustentáveis para mitigar impactos negativos ao meio ambiente são extremamente importantes, e infelizmente, esses aspectos ainda são pouco explorados na literatura [29, 30].

Os designs de supercapacitores mais comuns fabricados e encontrados comercialmente são os com células tipo moeda, cilíndrica ou as chamadas “*pouch cell*”, como apresentadas na **FIGURA 6** [27, 29]. A célula tipo moeda do composto SiO₂-PPI mostrada na **FIGURA 6 (A)** contém a montagem de dois eletrodos junto com o separador em caixa metálica com adição de um polímero isolante tipo Teflon. A caixa metálica é condutora e o polímero isolante é adicionado apenas para evitar vazamento de eletrólito e curto-circuito. Todo o conjunto é vedado pela aplicação de pressão adequada ao invólucro metálico. Os principais requisitos para tal projeto são: eletrodos finos e baixa concentração de material eletroativo [27].

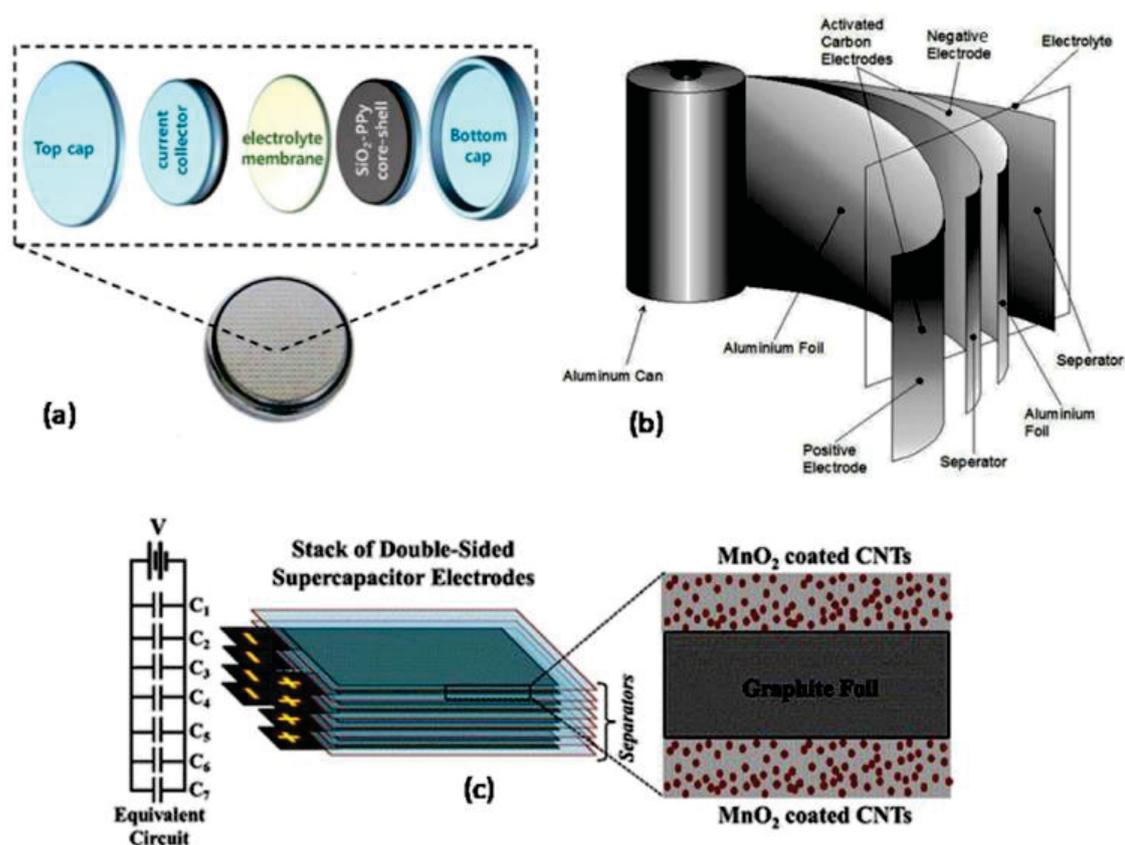
O design de célula mais usado para supercapacitores com uma grande massa de carga de material eletroativo e amplamente encontrado comercialmente devido sua alta robustez frente a intempéries é o da célula cilíndrica mostrada na **FIGURA 6 (B)**. Primeiro, os eletrodos são desenhados na forma de longas folhas retangulares que são posteriormente enroladas para encaixarem em um invólucro metálico cilíndrico junto com separadores de mesmas dimensões. As conexões entre o coletor de corrente e as folhas laminadas de eletrodos são soldadas. O enchimento da solução eletrolítica no invólucro é feito após a conclusão da montagem do eletrodo-separador,

e finalmente, a vedação de toda a célula ocorre com a instalação de aberturas de ventilação para segurança em caso de acúmulo de pressão [27]. De acordo com Baptista e colaboradores [29], o conceito e etapas gerais de fabricação de uma célula cilíndrica comercial em escala industrial são descritas a seguir. É possível observar a alta complexidade das etapas de manufatura e a utilização de várias substâncias químicas para dar robustez desse design.

- I. Pesagem dos materiais do eletrodo [o material ativo – geralmente carvão ativado; um aditivo condutor – geralmente negro de fumo; e um aglutinante – normalmente politetrafluoretileno (PTFE) ou fluoreto de polivinilideno (PVDF)];
- II. Mistura do(s) material(is) ativo(s) com os pós aditivos condutores (mistura a seco) e em seguida misturar a mistura de pós previamente obtida com um ligante e com um solvente orgânico [geralmente metilpirrolidona (NMP) ou carbonato de propileno] para obter uma pasta (mistura úmida);
- III. Revestimento dos coletores de corrente via de impressão litográfica ou flexográfica [muitas vezes é preferível usar papel alumínio, embora aço inoxidável ou níquel (maior custo) sejam necessários quando são usados eletrólitos corrosivos];
- IV. Secagem da folha revestida (coletor de corrente e materiais eletroativos) para evaporar os solventes utilizados para produzir a pasta;
- V. Enrolamento sob pressão da a folha revestida com eletrodo para garantir uma boa adesão do material eletroativo à folha coletora de corrente;
- VI. Corte da película revestida com as dimensões desejadas para os eletrodos;
- VII. Solda ultrassônica dos cabos ao coletor de corrente;
- VIII. Posicionamento de um papel separador entre dois eletrodos;
- IX. Enrolamento do sanduíche e embebê-lo no eletrólito;
- X. Inserção da célula úmida no invólucro de design cilíndrico, colocando uma vedação de borracha nos cabos e selando a célula (etapas realizadas sob atmosfera controlada).

O design do tipo “*pouch cell*”, como no caso do MnO_2 revestido com nanotubos de carbono, envolve o empilhamento camada por camada do eletrodo-separador-eletrodo e assim por diante, como mostrado na **FIGURA 6 (C)**. Este design é geralmente empregado no arranjo de múltiplas células. São soldados os múltiplos eletrodos são com seus coletores de corrente individuais e posteriormente a conexão dos coletores de corrente do conjunto. Em vez de invólucros metálicos, esse design utiliza a bolsa de polímero adicionando flexibilidade à montagem, resultando em menor resistência em série equivalente e bom desempenho [27].

FIGURA 6: Designs de supercapacitores mais comuns fabricados e encontrados comercialmente. (A) Células tipo moeda; (B) Célula cilíndrica; (C) Pouch cell. Retirado de Muzaffar e colaboradores [27].



Os designs de células tipo moeda, cilíndrica ou *pouch cell*, também permitem também a criação de módulos conforme a aplicação, onde são empilhadas em série ou paralelo em conjuntos de multicélulas para atingir especificações alvo para uso final,

portanto, a reprodutibilidade das células individuais fabricadas nominalmente idênticas é importante para viabilizar o *scale-up* eficiente. Embora o desempenho mecânico apresente relativamente pouca dispersão, o desempenho eletroquímico pode variar consideravelmente entre células nominalmente idênticas, resultando em uma distribuição não uniforme de tensão e/ou corrente no sistema. A maioria dos supercapacitores reportados na literatura apresentam células únicas e são escassos os trabalhos com módulos de multicélulas para demonstrar possíveis aplicações industriais [29, 30]. Entretanto, Greenhalgh e colaboradores [30] mostram um exemplo de agregação de multicélulas *pouch cell* em um conceito modular em formato de papel que pode ser exemplificado na **FIGURA 7 (A)**. É demonstrado o desenvolvimento de uma tampa com quatro células, cada uma das células de tamanho A4. Estes foram prensados entre uma película externa pré-curada e uma película interna, todas curadas à temperatura ambiente, com o módulo final iluminando uma série de LEDs de interior de um veículo (Volvo S80). Na **FIGURA 7 (B)**, é demonstrada uma viga de fuselagem em seção C, onde as células possuem tamanho aproximado A5 e foram montadas em dois conjuntos de quatro células cada, intercaladas na viga e depois prensadas entre duas conchas pré-preparadas. O feixe final foi utilizado para demonstrar o potencial de abertura ou fechamento de uma porta de avião [30]. Outro exemplo são módulos de supercapacitores comercializados pela empresa Skeleton criados com combinação de células cilíndricas ligadas em série ou paralelo, conforme requisitos de aplicação **[FIGURA 7 (C)]** [31].

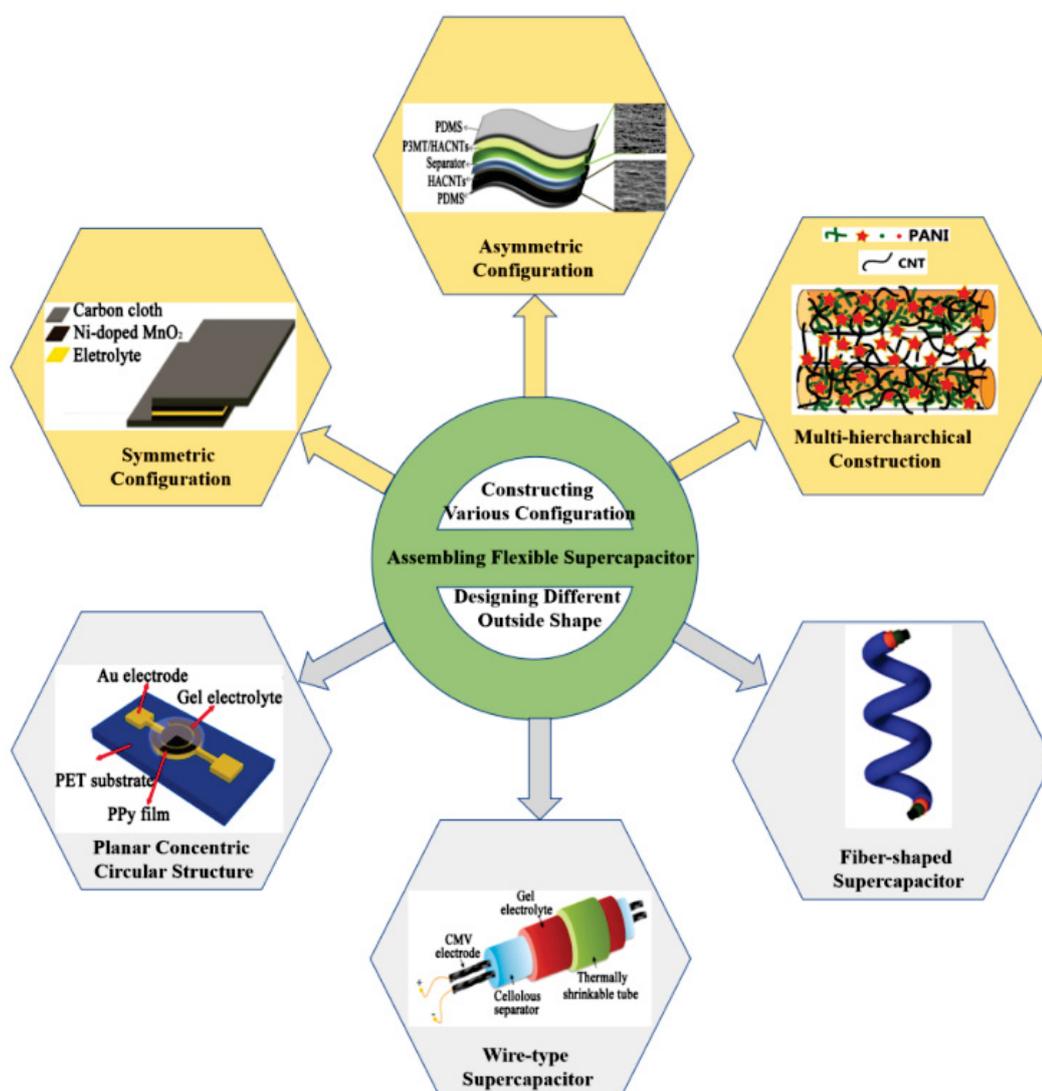
FIGURA 7: Conceito modular com multicélulas para supercapacitores. (A) Estrutura modular de Pouch cell para tampa bagageira do Volvo S80 montada com quatro células tamanho A4, visando iluminar uma série de LEDs no veículo; (B) Estrutura de dois conjuntos de quatro células tamanho A5, sendo integradas e conectadas em uma viga entre duas conchas pré-preparadas para abertura de porta de aeronave. Retirado e adaptado de Greenhalgh e colaboradores [30]. C) Estrutura modular com 54 células cilíndricas comercializado pela empresa Skeleton. Retirado e adaptado de site Skeleton acessado em 29.Fev.2024: <https://www.skeletontech.com/en/supercapacitor-modules> [31]



Quando as células são fabricadas em estado sólido ou quase-sólido (com utilização de eletrólitos em gel) e com materiais eletroativos que apresentem propriedades de flexibilidade, a tendência é que supercapacitores aumentem sua segurança, resistam a maiores faixas de temperatura de operação e tenham chance de facilitarem o *scale-up*, fatores esses de grande interesse viabilizar as próximas

gerações de materiais eletrônicos portáteis, flexíveis e vestíveis [32 - 35]. A **FIGURA 8** apresenta alguns exemplos da versatilidade de uso, arquitetura e formas de montagem desses supercapacitores flexíveis, habilitando novas oportunidades de aplicações. Entretanto, apesar da aplicação desses designs ainda serem raros em supercapacitores comerciais, fica evidente que existe um leque enorme de estratégias que podem ser utilizadas baseado na aplicação final do supercapacitor e otimização de sua performance com configurações simétricas, assimétricas, planar concêntrica ou estrutura circular, tipo fibra ou fio e construção multi-hierárquico [34].

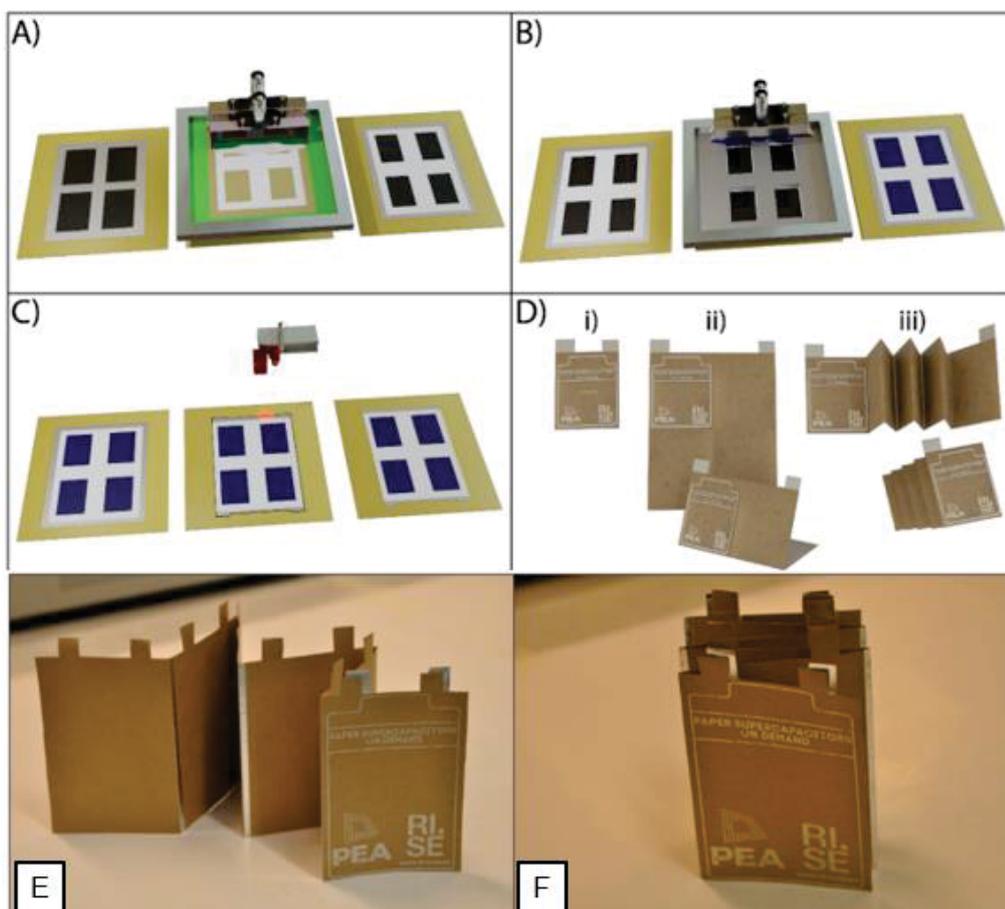
FIGURA 8: Exemplos de arquiteturas e formas de montagem de supercapacitores flexíveis. Retirado de Wang e colaboradores [34].



Apesar de existirem várias formas de montagem possíveis com significativos valores densidade de potência e energia de supercapacitores em escala laboratorial reportados na literatura, o estudo de métodos de manufatura simplificados, com conceito modular de células e que proporcione escalabilidade de supercapacitores flexíveis ainda é algo escasso [baixo número de publicações da **FIGURA 1 (B)** com a palavras chave “*Supercapacitor Scale-up*”] e deve ser mais explorada para permitir a expansão da utilização dessa classe de dispositivos em aplicações na sociedade [29, 30, 35]. Dentre os trabalhos encontrados nesse aspecto de conceito modular de células de supercapacitores flexíveis e escalável, são utilizadas tecnologias baseadas em impressão 3D [36, 37], impressão flexográfica [38], pintura em spray [39], impressão em camadas por serigrafia [40, 41] e estratégias de sínteses que permitem designs em formato de fibras ou fios flexíveis enrolados [42, 43], para a fabricação de eletrodos flexíveis. Um exemplo nesse quesito é o trabalho de Brooke e colaboradores [41], o qual se destaca pela simplicidade da síntese, conceito modular de células sob demanda e com a possibilidade de larga escala de fabricação de supercapacitores flexíveis (**FIGURA 9**).

Os autores sintetizaram uma tinta à base da água com PEDOT:PSS, celulose e carvão ativado (materiais eletroativos) sendo impressa por serigrafia sob papel previamente revestido com alumínio (coletor de corrente) e camadas protetivas a base de carbono (visando mitigar corrosão do coletor de corrente). A tinta adesiva foi curada a 80°C por 4 min e o substrato com as camadas impressas foi cortado a laser para facilitar o processo de dobra das células. Após o posicionamento dos separadores de mesma dimensão geométrica sob cada eletrodo (coletor de corrente de alumínio com tinta impressa), os substratos foram preenchidos com eletrólito a base de líquido iônico de alta viscosidade, e por fim, o conjunto foi laminado e prensado a quente para selar a tinta adesiva. Esse dispositivo obteve excelente performance atingindo capacitância de 332,8 mF.cm⁻² com 4 células [**FIGURA 9 (D) (ii)**] [41].

FIGURA 9: Ilustração de método de fabricação simples e permitindo escalabilidade de supercapacitores flexíveis. (A) Equipamento de impressão da tinta contendo materiais eletroativos (PEDOT:PSS e carvão ativado). (B) Serigrafia da tinta sob papel e colocação eletrólito separador com líquido iônico (C) Etapa de corte (D) Laminação e dobra em i) uma célula individual, ii) 4 células em paralelo, iii) várias células sanfonadas em série (E-F) Dispositivo com 6 células pronto para aplicação. Adaptado de Brooke e colaboradores [41].



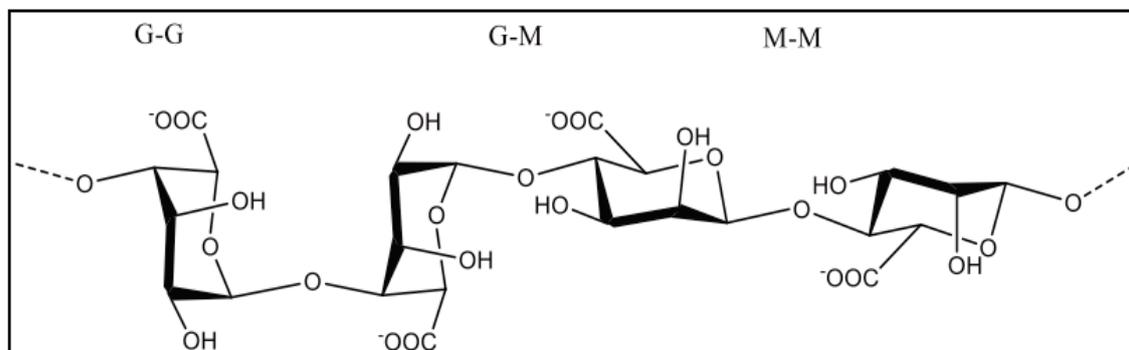
1.3 REVISÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

1.3.1 Uso de hidrogéis de alginato para supercapacitores

Hidrogéis são uma classe de materiais poliméricos capazes de reter uma fração significativa de água dentro de sua estrutura, são constituídos por uma ou mais redes poliméricas tridimensionalmente estruturadas, formadas por cadeias de macromoléculas interligadas por ligações covalentes (reticulações) e/ou interações físicas. Apresentam alta hidrofiliabilidade, dependente dos grupamentos OH, -COOH, -CONH, -NH, -SOH contidos na rede polimérica [44, 45]. Quando preparados a partir de polímeros naturais a base de polissacarídeos (alginato, quitosana e celulose), proteínas (colágeno e gelatina) e DNA, apresentam flexibilidade semelhante ao tecido humano e interesse substancial devido à alta biocompatibilidade e biodegradabilidade [46].

Dentre essa classe de materiais, se destaca o alginato, um biopolímero com significativa condutividade elétrica (range de 10^{-4} a 10^{-2} S cm^{-1} a 20°C), propriedades eletromecânicas, altamente biocompatível e biodegradável [47, 48]. Trata-se de um polissacarídeo aniônico de cadeia linear constituído por unidades dos ácidos β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G), unidas entre si por ligações 1 \rightarrow 4 glicosídicas, na maioria das vezes encontrados na forma de sal de cálcio, sódio ou potássio [48]. A estrutura pode ser constituída por blocos homopoliméricos (MMMM ou GGGG) ou por blocos heteropoliméricos (GMGM), sendo que a quantidade e distribuição sequencial ao longo da cadeia do polímero, dependem de sua origem de obtenção (**FIGURA 10**). Enquanto os blocos G-G são responsáveis pela capacidade de formação do gel, unidades G-M e M-M promovem a flexibilidade das cadeias poliméricas [49 - 52].

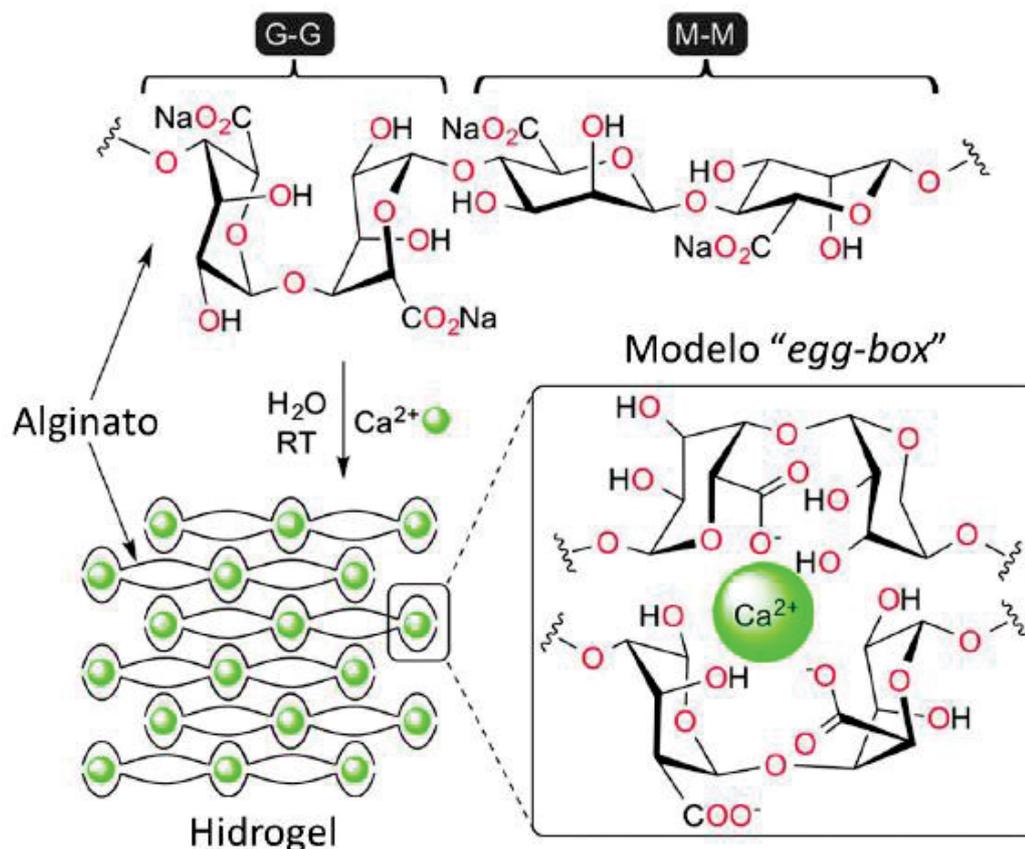
FIGURA 10: Estrutura química das unidades repetitivas do Alginado: Ácido α -L-gulurônico (G); Ácido β -D-manurônico (M) e alternada Ácido α -L-gulurônico e β -D-manurônico (GM). Adaptado de Armelin e colaboradores [50].



Tais características descritas fazem dos hidrogéis de alginato um material promissor para utilização como meio eletrolítico em sistemas de armazenamento de energia [48, 53, 54]. O grande número de grupos hidroxila, retenção significativa de água, alta estabilidade eletroquímica e fortes interações eletrostáticas contidas na cadeia polimérica devido seus grupos carboxílicos aniônicos ($-\text{COO}^-$), faz desse material um interessante polieletrólito para configurações em estado (quase)sólido e/ou flexíveis, principalmente em supercapacitores. Seu uso como meio eletrolítico pode aumentar significativamente a segurança e sustentabilidade de um dispositivo, visto que é isento de toxicidade através de sua biocompatibilidade, é biodegradável, não é inflamável e não há riscos de vazamento pelo fato de ser um gel [55].

A otimização de suas propriedades mecânicas e elétrica pode ser realizada através da capacidade do hidrogel, baseado em alginato de sódio, reticular-se na presença de cátions bi e trivalentes como Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+} . Esse processo de reticulação iônica pode ser explicado pelo modelo *egg-box*, onde os grupos oxigenados interagem eletrostaticamente com os cátions formando estruturas semelhantes a **FIGURA 11**, exemplificando a reticulação com íons Ca^{2+} [56 - 58].

FIGURA 11: Representação esquemática da reticulação de íons bivalentes no hidrogel de alginato, utilizando Ca^{2+} como exemplo, no modelo de ligação iônica cruzada conhecido como *egg-box*. Retirado de Kuhbeck e colaboradores [58].



Neste cenário, o principal objetivo de utilizar hidrogéis de alginato como eletrólito neste projeto de pesquisa, vem principalmente da dificuldade atual de perda de eficiência, rigidez e risco de vazamento encontradas em dispositivos de armazenamento de energia construídos com eletrólitos líquidos. A proposta é que hidrogéis de alginato sob a ação de reticulantes sejam um meio condutor sólido ou gelificado, facilitando principalmente o *scale-up* de supercapacitores. Além disso, Tao e colaboradores [13] também reportaram propriedades de autocura de géis de alginato, já conhecidas em aplicações farmacêuticas e médicas [47], em seu uso como eletrólito em supercapacitores de estado sólido. Essa substância tem o potencial de reparar suas propriedades capacitivas se houver ruptura/fissura mecânica do dispositivo eletrônico, mesmo em baixas temperaturas. Propriedades essas de grande interesse em termos de robustez desses dispositivos em aplicações práticas.

Alguns trabalhos que relatam o uso de alginato como eletrólito em gel para supercapacitores, empregando principalmente eletrodos a base de carbono ou polímeros condutores [14, 15, 54, 59]. Soeda e colaboradores [60], sintetizaram uma mistura de hidrogel de alginato com líquido iônico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio e utilizado com alto potencial ($\sim 3,5$ V) de operação em supercapacitor de dupla camada elétrica (EDLC), demonstrando excelente afinidade com material eletroativo a base de carbono com capacitância específica de 89.7 F.g^{-1} contra 76.3 F.g^{-1} no eletrólito apenas com o líquido iônico. Além disso, a queda ôhmica da célula com a mistura sintetizada foi $0,13\text{V}$ menor que a configuração apenas utilizando o líquido iônico como eletrólito, sugerindo que o uso do hidrogel de alginato reduz a resistência interna da célula. Em outro trabalho, Ojha e colaboradores [61] sintetizaram um eletrólito de hidrogel de alginato contendo perclorato de lítio e foi utilizado para a construção de um supercapacitor assimétrico com um híbrido de titanato de lítio e nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados com ácido 1-pirenocarboxílico, suportados sobre substratos de espuma de níquel. O dispositivo mostrou-se eletroquimicamente estável em uma janela de potencial operacional de $\sim 2,5$ V, atingindo uma capacitância específica de aproximadamente 54 mF cm^{-2} . Embora hidrogéis de alginato tenham sido aplicados com sucesso como eletrólito para nesses exemplos, mostrando sua potencial aplicação em dispositivos supercapacitores de alta performance, recomenda-se que essas misturas com sais de lítio ou eletrólitos à base de líquidos iônicos deve ser evitada, uma vez que são substâncias tóxicas, perigosas e que podem causar danos ambientais. A utilização de hidrogéis de alginato sem adição dessas substâncias também é encontrada na literatura, entretanto com menores valores de capacitância e janelas de potencial de operação [14, 15].

1.3.2 Uso de óxidos de nióbio e/ou niobatos para supercapacitores

Nióbio é um metal refratário, em sua forma metálica possui estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (CCC), bom condutor térmico e elétrico ($10^5 \sim 10^6 \text{ S.m}^{-1}$), supercondutor abaixo da temperatura crítica de $T_c \approx 9,3 \text{ K}$, possui densidade de $8,57 \text{ g cm}^{-3}$ e elevado ponto de fusão (2468°C). É um dos materiais mais resistentes à corrosão existentes, sendo essa resistência devida a formação de filme fino na

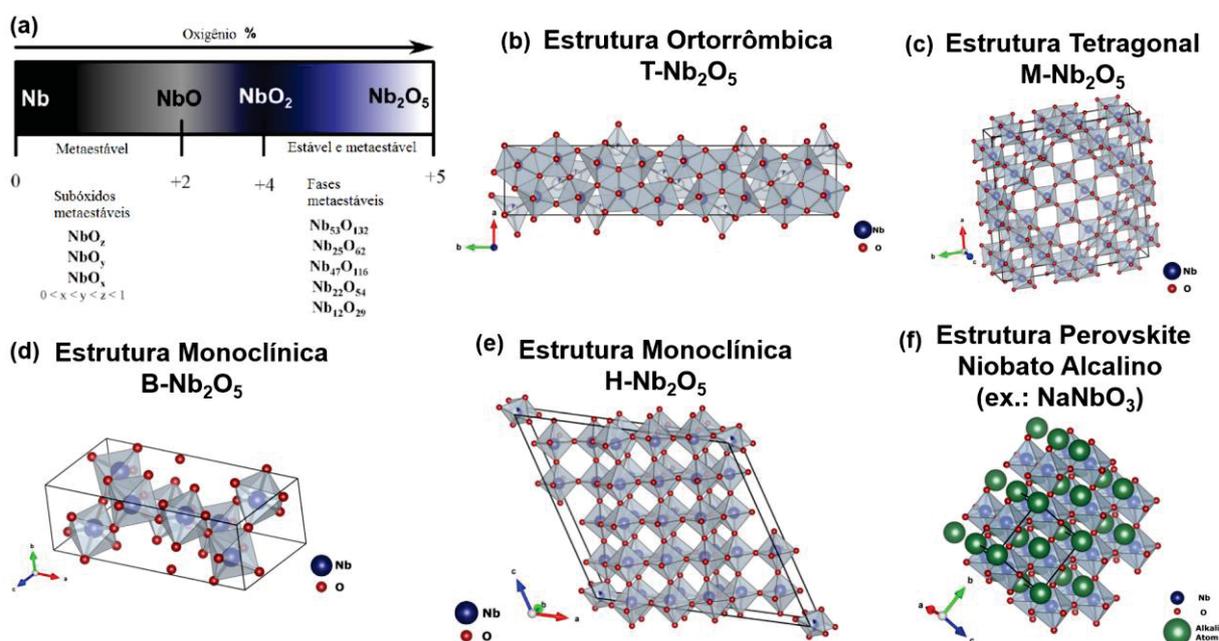
superfície de sua forma metálica, espessura dessa camada pode variar entre 5 e 25 nm, que é composto por óxidos em diversas cristalografias e estados de oxidação, sendo os mais comuns o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) e pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) [62, 63].

O nióbio e seus óxidos constituem um sistema extremamente complexo o que pode acarretar numa variada gama de possíveis aplicações para esses materiais. Como por exemplo em reações fotocatalíticas [64], componentes eletrocromáticos [62], células solares [65], além de dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia [66], tais como, supercapacitores [67-70] e/ou baterias [71-73]. Por outro lado, a complexidade de síntese para manter estabilidade de uma dentre suas diferentes fases e polimorfismos possíveis, torna desafiadora a tarefa da correlação ótima entre o processo de obtenção do óxido de nióbio e/ou niobato com as propriedades desejadas do respectivo material [62, 74 - 76].

Na **FIGURA 12** adaptada de Nico e colaboradores [62], são exemplificadas algumas diferentes formas de óxidos de nióbio, polimorfismo do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e estrutura perovskita de niobatos alcalinos como o niobato de sódio (NaNbO₃). É possível verificar na **FIGURA 12 (A)**, a existência de quatro diferentes fases estequiométricas: o nióbio metálico (Nb), o monóxido de nióbio (NbO), o dióxido de nióbio (NbO₂) e o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), bem como, podem ocorrer fases não estequiométricas presentes nessa classe de material. O estado termodinamicamente mais estável de óxidos de nióbio é em sua forma de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), com um estado de oxidação 5+, a estrutura eletrônica do átomo de nióbio é [Kr] 4d⁰, o que significa que todos os elétrons de valência 4d estão ligados à banda 2p do oxigênio, e conseqüentemente, Nb₂O₅ tem menor condutividade elétrica do que outras formas de óxidos de nióbio (valores de 10⁻¹² a 10⁻⁷ S cm⁻¹). A condutividade elétrica dessa classe de material está atrelada essencialmente a deficiências de átomos de oxigênio na célula unitária. Pode ser encontrado tanto em estado amorfo, quanto em muitos polimorfos cristalinos distintos, com diferentes organizações e fases de suas células unitárias: ortorrômbica, tetragonal e monoclinicas [**FIGURAS 12 (B), (C), (D) e (E)**]. Geralmente, todos os polimorfos do Nb₂O₅ apresentam coloração branca (na forma de pó) ou transparente (em monocristais). As propriedades físico-químicas da respectiva fase de Nb₂O₅ exemplificada e demais formas óxidos de nióbio são extremamente

dependentes de seu polimorfo, dos parâmetros e técnicas de síntese utilizadas. Por fim, na **FIGURA 12 (E)**, é apresentada uma estrutura de fase perovskita, a mais comum encontrada de niobatos alcalinos, os quais, são de grande interesse por suas propriedades piezoelétricas, comportamento eletro-óptico não linear e intercalação de íons em dispositivos de armazenamento de energia, como por exemplo niobato de lítio (LiNbO_3), niobato de sódio (NaNbO_3) e niobato de potássio (KNbO_3). [3, 62, 63, 66].

Figura 12: Exemplos de diferentes fases de óxidos de nióbio, alguns tipos de polimorfismo do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e niobato alcalino. (A) diferentes fases estequiométricas e não estequiométricas; (B) Estrutura ortorrômbrica T- Nb_2O_5 ; (C) Estrutura tetragonal M- Nb_2O_5 ; (D) Estrutura monoclínica B- Nb_2O_5 ; (E) Estrutura monoclínica H- Nb_2O_5 ; (F) Estrutura perovskita de niobato alcalino (exemplo NaNbO_3). Retirado e adaptado de Nico e colaboradores [62].



Um dos processos mais comuns de obtenção de óxidos de nióbio e/ou niobatos é através da síntese via processo hidrotermal, o qual, pode ser definido como um processo que ocorre em um reator fechado (autoclave) submetido a um aumento da temperatura, e conseqüentemente da pressão, fazendo com que o solvente (água) dentro do reator seja levado até próximo de seu ponto crítico. As principais variáveis do processo a serem controladas são: natureza do material precursor (substrato), solução hidrotermal, fator de preenchimento do reator, temperatura e tempo do

processo. [62, 77, 78]. Essa estratégia é um método simples, barato e com poucas variáveis a serem controladas após os parâmetros estabelecidos, sendo possível preparar materiais com características distintas, como: estados de valência específicos, estruturas metaestáveis, obtenção de cristais com morfologia e tamanho de partícula controlados e dopagem iônica. A formação de óxidos (nano)estruturados a partir do processo hidrotermal geralmente ocorre em três etapas principais: nucleação, precipitação e crescimento. Onde a nucleação ocorre com a supersaturação do soluto na solução, sendo um processo irreversível. Em seguida, o soluto se precipita na forma de agrupamentos de cristais, e finalmente, esses agrupamentos de cristais são incorporados na superfície do substrato, onde se movem e se fixam em pontos preferenciais de crescimento, como demonstrados na **FIGURA 13** [77, 78].

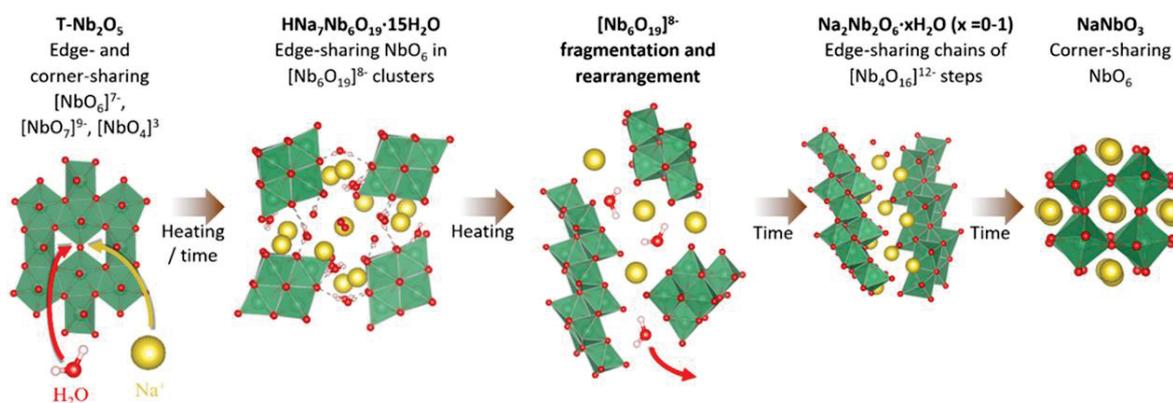
FIGURA 13: Mecanismo de formação de óxido a partir de tratamento hidrotermal. Adaptado de Jianlin e colaboradores [77].



Um exemplo de como a síntese hidrotérmica sob baixa temperatura (160 ~ 280 °C) de óxidos de nióbio e/ou niobatos influencia em suas fases polimorfas é o trabalho de Skjaervo e colaboradores [3] que propõem a cinética e etapas de formação de niobatos de sódio de estrutura cristalina perovskita a partir da fase ortorrômica do pentóxido de nióbio como precursora (**FIGURA 14**). Apesar da síntese hidrotermal ser um método de obtenção simples, pode-se observar que as etapas da evolução estrutural, polimorfismos e diferentes fases de óxidos de nióbio para chegar na estrutura perovskita do NaNbO_3 é complexa, conforme trecho retirado do trabalho dos autores a seguir:

“O precursor $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ consiste principalmente de octaedros $[\text{NbO}_6]^{7-}$ e bipirâmides pentagonais $[\text{NbO}_7]^{9-}$ com ocasionais tetraedros $[\text{NbO}_4]^{3-}$. Unidades $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ formam-se em escalas locais bastante rapidamente ao submergir o sólido $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ em soluções concentradas de NaOH , resultando em mais $[\text{NbO}_6]^{7-}$ em detrimento das unidades $[\text{NbO}_7]^{9-}$, assim que Na^+ (juntamente com átomos de oxigênio que balanceiam a carga) e água penetram na estrutura. O Na^+ e a água poderiam, por exemplo, penetrar nas cavidades da estrutura $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$, resultando no estiramento e quebra das ligações entre bipirâmides pentagonais que compartilham vértices. Essa mudança gradual no ambiente local é a base para a formação do $\text{HNb}_7\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, com uma proporção de Na/Nb de 7 para 6. A proporção Na/Nb no $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$ é 1, e, portanto, as fases intermediárias que aparecem entre essas duas fases devem ter uma proporção entre 1 e $7/6$, pois uma expulsão gradual poderia ser esperada. A proporção de água/ Nb deve diminuir sucessivamente de $15/6$ em $\text{HNb}_7\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ para $1/2$ em $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$, o que poderia ser a razão para o deslocamento consistente para a direita das linhas de difração em baixos valores de Q (exceto para o polioxoniobato em 12 M NaOH). Assim, um mecanismo envolvendo a construção de cadeias de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$ a partir de fragmentos $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ não é improvável. As outras fases intermediárias que aparecem entre $\text{HNb}_7\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$ também podem consistir em fragmentos semelhantes. A transformação de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x < 1$) para NaNbO_3 expulsa a água final da estrutura, fazendo com que os octaedros compartilhem vértices em vez de arestas para que a carga seja distribuída mais uniformemente pela estrutura quando a água não está mais mascarando as cargas.”

FIGURA 14: Evolução estrutural proposta durante a síntese hidrotérmica de niobato de sódio (NaNbO_3). Nióbio em verde, oxigênio em vermelho, sódio em amarelo e hidrogênio em branco. Retirado de Skjaervo e colaboradores [3].



Devido a versatilidade das possíveis estruturas cristalinas de óxidos de nióbio e/ou niobatos descritas, essa classe de materiais tem se tornado candidatos promissores para a aplicação em dispositivos de armazenamento de energia

eletroquímica, principalmente devido a possibilidade de intercalação de íons em suas estruturas cristalinas (comumente explorado a intercalação dos cátions Li^+ e Na^+) e contribuir para aumento da densidade de energia de supercapacitores ou baterias pelo mecanismo de pseudocapacitância de intercalação [79, 80]. Dessa forma, óxidos de nióbio e/ou niobatos tem sido utilizado em eletrodos de baterias de íon lítio, eletrodos de baterias de íon sódio, suporte eletroquímico de células a combustível e eletrodos de capacitores eletroquímicos [66 - 73, 79, 80].

Na forma de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), Upadhyay e colaboradores [81] propõem a aplicação da fase ortorrômbica de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) obtido a partir de anodização realizada à 100°C como eletrodo de capacitor eletroquímico em eletrólito aquoso neutro (Na_2SO_4), alcançando capacitância específica cerca de 100 mF cm^{-2} na densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} e retenção de 81% da capacitância após 1.500 ciclos de carga e descarga a $1,3\text{ mA cm}^{-2}$. As combinações do Nb_2O_5 decorados com materiais carbonáceos também mostram resultados bem expressivos [82, 83]. Vicentini e colaboradores [82], por exemplo, decoraram nanopartículas de pentóxidos de nióbio com grafeno para utilização em supercapacitores em meios aquosos. O compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{grafeno}$ apresentou propriedades superiores quando comparado aos eletrodos apenas com grafeno, onde o grafeno contribui para a estabilidade eletroquímica e transporte eletrônico ultrarrápido, enquanto o Nb_2O_5 ofereceu reações redox de superfície de estado sólido rápidas e reversíveis. O eletrodo compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{Grafeno}$ aumentou as densidades de energia e potência de 4 para $18\text{ }\mu\text{Wh cm}^{-3}$ e 0,5 para $2\text{ }\mu\text{W cm}^{-3}$, respectivamente. Além disso, a tensão da célula aumentou de 0,4 para 0,6 V, enquanto a capacitância subiu de $27,5$ para $150\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$ e a resistência em série equivalente (ESR) sofreu uma redução de três vezes.

Em adicional, a capacidade de intercalação de íons sódio também é evidenciada em pentóxidos de nióbio [83] e niobatos de sódio [84]. Real e colaboradores [83], por exemplo, investigaram eletrodos de Nb_2O_5 decorados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas tanto em um supercapacitor simétrico quanto como ânodo de bateria de íons sódio. A presença dos eletrodos com Nb_2O_5 aumentaram a pseudocapacitância geral em 63,2% quando comparados com eletrodos nanoestruturados apenas com os nanotubos. Para o supercapacitor simétrico, obteve-se capacitância máxima de 192 F g^{-1} , com retenção de 96% da

capacitância após 10.000 ciclos de carga e descarga, obtendo aumento significativo da potência de 98,7 a 24.671 W kg⁻¹ e densidade de energia de 5,4 a 2,7 W h kg⁻¹ em presença do pentóxido de nióbio em comparação eletrodo apenas com nanotubos de carbono. Além disso, a performance como ânodo de bateria de íons sódio em configuração de meia célula, o eletrodo forneceu capacidade reversível de armazenamento de íons de sódio de 163 mA h g⁻¹ e capacidade de retenção de 68 mA h g⁻¹ após 100 ciclos a 25 mA g⁻¹. Tais resultados mostram a versatilidade e vantagem da exploração dessa classe de material para ser utilizado nas próximas gerações de dispositivos de armazenamento de energia eletroquímicos.

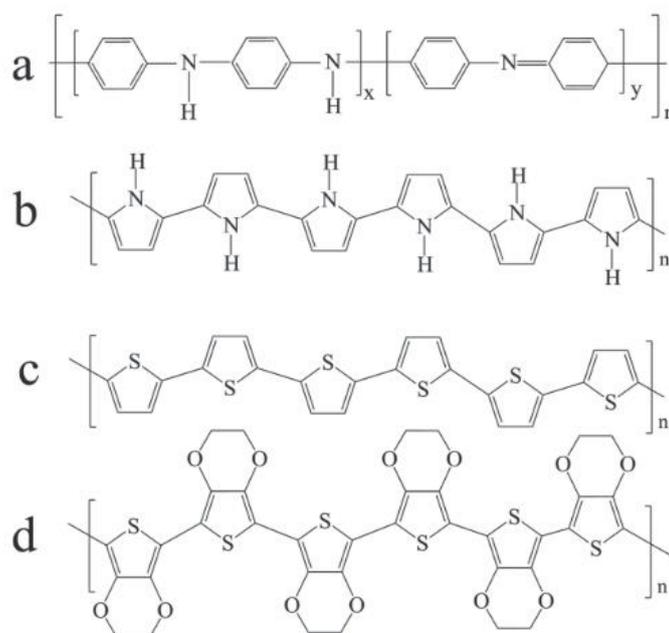
Do ponto de vista nacional, os óxidos de nióbio e niobatos são de grande interesse. Além de ser o trigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, o Brasil possui aproximadamente 98,5% da quantidade mundial de nióbio distribuídos nas aproximadamente 83,6% no estado de Minas Gerais (Araxá), 15,3% em Goiás (Catalão) e 1,1% no Amazonas. Após o Brasil, o percentual da produção mundial é seguido pelo Canadá (1,01%) e Austrália (0,46%). Em números, a obtenção nacional é de aproximadamente 842,4 milhões de toneladas referentes de diferentes formas de nióbio [85]. Onde cerca de 90% da produção é processado forma de liga Fe-Nb e destinada à indústria siderúrgica para produção de ligas de aço mais resistentes e baixa liga, visto que a adição de uma pequena quantidade de Nb ao aço (aproximadamente 100 ~ 5000 ppm) aumenta significativamente tanto resistência mecânica e tenacidade do material (em até 30%) e reduz o peso (em até 20%) [62, 86, 87]. Neste cenário, a pesquisa científica e industrialização de novas aplicações de nióbio e suas formas se torna essencial para fortalecer o potencial competitivo do Brasil, sendo esse, motivo de escolha desse material para estudo em aplicação em supercapacitores dessa tese.

1.3.3 Uso de polímeros Condutores para supercapacitores

Os polímeros condutores são amplamente estudados devido sua versatilidade mecânica com processabilidade dos polímeros convencionais e características elétricas e ópticas similares aos metais. O nível de dopagem, condições controladas de síntese e propriedades estruturais são as principais características desses

materiais a serem avaliadas no desenvolvimento e aplicações. A capacidade condutora desses polímeros é resultado da deslocalização eletrônica ao longo da cadeia polimérica e ressonância, devido à presença de ligações simples e duplas intercaladas formando um sistema conjugado. Estes polímeros apresentam baixa energia de ionização e/ou alta afinidade eletrônica e elétrons π podem ser facilmente removidos (ou adicionados) para formar um íon polimérico sem a ruptura das ligações sigma [88] (**FIGURA 15**).

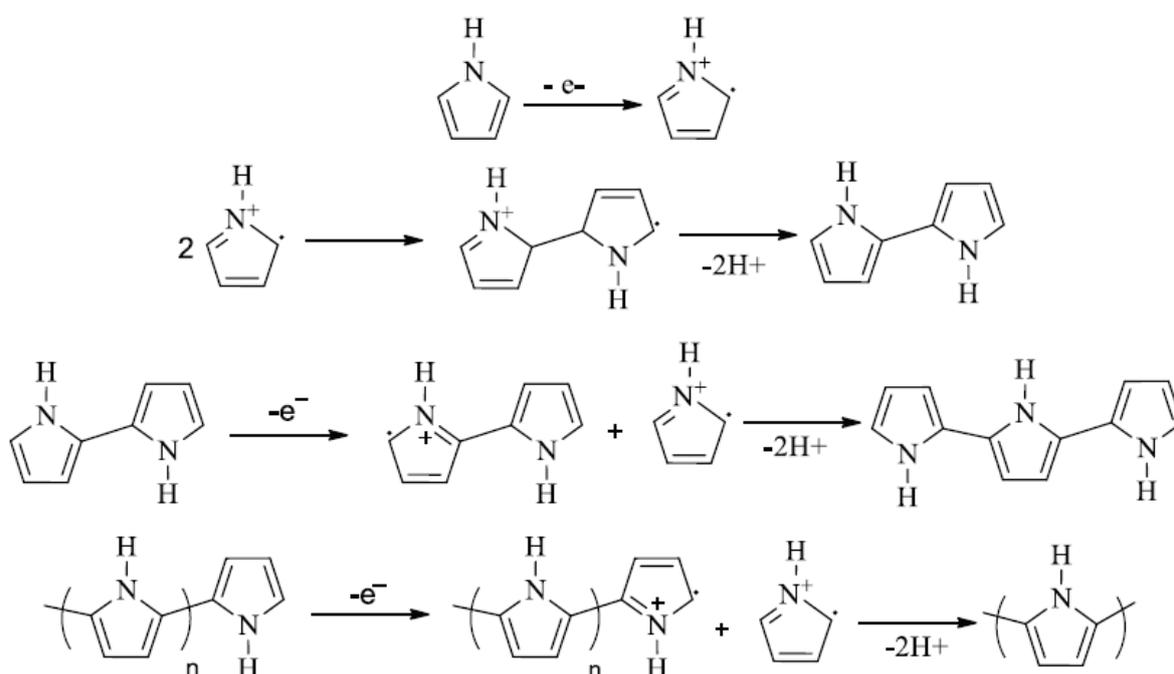
FIGURA 15: Estrutura de alguns polímeros condutores conjugados (a) PANI, (b) Polipirrol (PPI), (c) Politiofeno e (d) PEDOT. Retirado de Yongqin e Liming [8].



Os polímeros condutores que se destacam para supercapacitores flexíveis, devido à facilidade de síntese, estabilidade ao ar e processabilidade são a polianilida (PANI), polipirrol (PPI), o politiofeno (PT), o poli(3,4- etilenodioxitiofeno) (PEDOT) [8]. Há diferentes estratégias de síntese desses polímeros, onde pode-se utilizar rotas químicas, enzimáticas ou eletroquímicas. Sendo a última, em geral, mais vantajosa visto que é possível ter maior controle da velocidade da eletropolimerização do monômero, espessura e morfologia do filme depositado do polímero através da otimização dos parâmetros eletroquímicos. Adicionalmente, a rota eletroquímica tende a ser mais “limpa”, pois são reduzidas tanto a quantidade de substâncias químicas,

quanto as condições, quantidade de etapas e procedimentos experimentais necessários para a síntese [5, 89]. Para exemplificar, o mecanismo de síntese eletroquímica mais aceito do PPI está apresentado na **FIGURA 16**. Este mecanismo consiste na formação de cátions radicais do pirrol durante a oxidação do monômero, seguido do acoplamento entre radicais de pirrol e a perda de dois prótons. Então, é energeticamente favorável remover elétrons dos dímeros formados do que do monômero, sendo estes oxidados e combinados a outros radicais de pirrol, aumentando o tamanho do oligômero. A repetição deste processo de oxidação, acoplamento e desprotonação, faz com que seja aumentada a cadeia do oligômero, até que esta atinja um tamanho crítico e seja precipitada na superfície do eletrodo, gerando sítios de crescimento do polímero. Então, o processo de oxidação e crescimento do polímero continua na superfície do eletrodo. [90, 91]

FIGURA 16: Mecanismo de eletropolimerização do polipirrol (PPI). Adaptado de Genies e colaboradores [90].

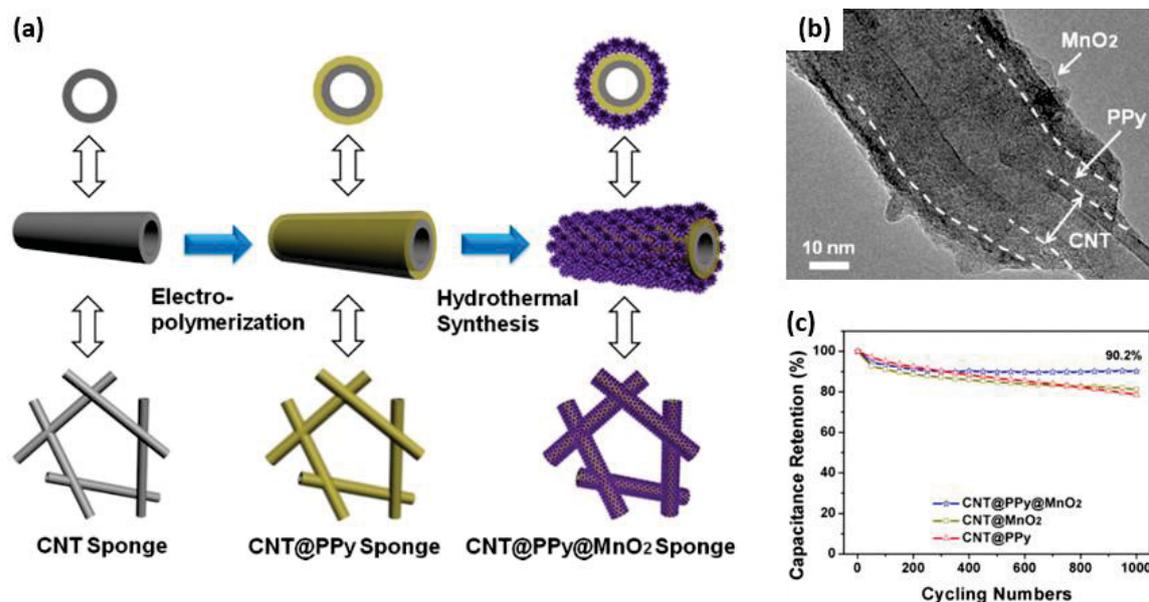


Em aplicações como eletrodos de supercapacitores, os comportamentos de encolhimento e expansão dos polímeros condutores tendem a causar instabilidade em longos ciclos de carga e descarga, causando baixa retenção de capacitância, o que é

algo indesejado para aplicação em supercapacitores [16, 92, 93]. Entretanto alternativas para mitigar esse comportamento tem sido investigada com a utilização dos polímeros condutores no menor tamanho possível através controle morfológico durante a síntese, diminuindo o caminho difusional do transporte iônico e aumentando a área superficial, otimizando assim, os mecanismos de transferência de carga e desempenho capacitivo [6, 9, 94]. Outra alternativa é estratégias de hibridização dos polímeros condutores com outras classes de materiais, como por exemplo, síntese de compósitos de polímeros condutores com óxidos metálicos e/ou materiais carbonáceos, permitindo-se combinar diferentes mecanismos de armazenamento de carga e fabricação de eletrodos flexíveis [95-100].

Li e colaboradores [99] combinaram nanotubos de carbono com polipirrol e MnO_2 em uma estrutura *coreshell* dupla, onde o PPI foi eletropolimerizado sobre os nanotubos de carbono e em seguida esse material do tipo *core-shell* foi submetido à síntese hidrotérmica para recobrimento com MnO_2 , conforme esquema apresentado na **FIGURA 17**. A capacitância específica obtida dessa configuração foi de 325 F g^{-1} a 2 mV s^{-1} com uma retenção de aproximadamente 90,2% da capacitância após 1.000 ciclos de carga e descarga. Performance superior as demais configurações testadas, apenas nanotubos de carbono / MnO_2 ou nanotubos de carbono / PPI, que foi atribuída pela sinergia das propriedades e mecanismos de pseudocapacitância do PPI e MnO_2 em conjunto com a alta área porosidade dos nanotubos de carbono.

FIGURA 17: Exemplo de formação de compósito de polímeros condutores (PPI) híbrido com óxidos metálicos (MnO_2) e material carbonáceo (nanotubo de carbono). (A) Ilustração da sequência de síntese para formação do compósito com nanotubos de carbono, polipirrol e MnO_2 . (B) Imagem de MET do compósito. (C) Resultado da retenção da capacitância com número de ciclos de carga e descarga. Adaptado de Li e colaboradores [99].



Outro exemplo recente é o trabalho de 2024 de Xavier [101] que sintetizou um nanocompósito de polipirrol com nitreto de carbono grafítico e pentóxido de nióbio para uso como eletrodo de supercapacitores. A capacitância específica obtida foi de 1177 F.g^{-1} a uma densidade de corrente de 6 A g^{-1} , uma densidade de energia e potência média de 33 Wh kg^{-1} e 2991 W kg^{-1} , respectivamente e o eletrodo teve excelente performance de retenção de sua capacitância em aproximadamente 97% após 10.000 ciclos de carga e descarga. Esses trabalhos, evidenciam o possível de alto desempenho da síntese eletrodos com compósitos híbridos entre polímeros condutores, óxidos metálicos e/ou materiais carbonáceos para aplicação como supercapacitores e vem de encontro com a proposta desse projeto de pesquisa.

1.3.4 Uso de grafite para supercapacitores

Materiais à base de carbono, também chamados de carbonáceos, são amplamente empregados na fabricação de eletrodos para dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia. Algumas dessas aplicações são descritas por Wisller [102], a bateria primária Leclanch'e usava negro de fumo no eletrodo positivo de dióxido de manganês como aditivo condutor e para retenção de eletrólitos; em baterias alcalinas (primárias ou secundárias), grafites são utilizadas não apenas como condutores elétricos, mas também como lubrificantes para proteção de ferramentas de fabricação e como aditivos de compactação; placas bipolares em membrana eletrolítica polimérica e células a combustível de ácido fosfórico são feitas de grafite por razões de condutividade elétrica e térmica, bem como inércia química em ambientes ácidos e alcalinos; nas baterias de Zinco/Ar, o negro de fumo serve como absorvedor de oxigênio e nas células de combustível como suporte catalítico; os carbonos duros ou grafite atuam como hospedeiros de íons de lítio em baterias de íons de lítio; em supercapacitores, materiais carbonáceos são clássicos por proporcionarem comportamento de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLCs) [102].

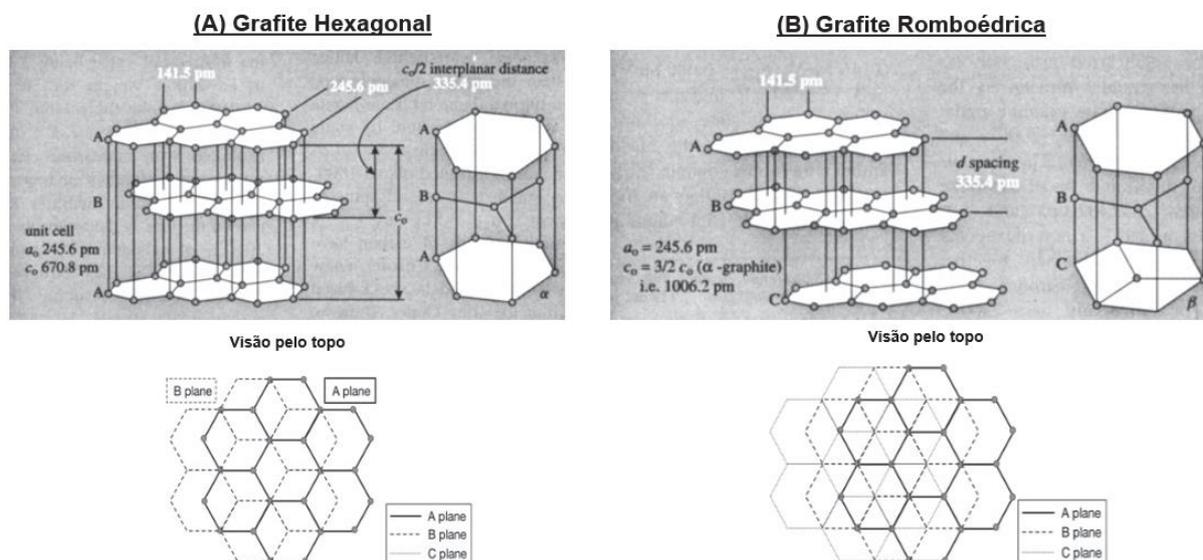
Essa imensa versatilidade dos materiais carbonáceos se dá a uma série de propriedades muito úteis podem ser “moduladas” da forma de alotrópica de carbono e síntese de obtenção utilizada, por exemplo, condutividade elétrica e térmica, estabilidade (eletro)química, resistência térmica até 3.000 °C (é um material refratário e possui alto ponto de fusão aproximadamente superiores a 3.550 °C), lubricidade, compressibilidade, elasticidade, molhabilidade superficial, alta área superficial específica e distribuição de porosidade ao longo da estrutura do material, [102, 103].

O átomo de carbono possui 6 prótons e 6 elétrons, ocupando a sexta posição na tabela periódica, e possui configuração eletrônica no estado fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$. No orbital $1s^2$ os elétrons estão fortemente atraídos pelo núcleo, sendo que os 4 elétrons restantes ocupam os orbitais atômicos $2s^2 2p^2$ (elétrons de valência). O carbono pode realizar hibridizações dos tipos sp , sp^2 e sp^3 , sendo encontrado em diversas formas alotrópicas estáveis. As formas alotrópicas mais conhecidas são: diamante, grafite, negro de fumo, coque, carvão ativado, fibras, fulerenos, nanotubos

e grafeno. Dentre as quais, o grafite é a forma mais usada em aplicações eletroquímicas visto que é uma forma cristalina do carbono, exibe propriedades tanto de um metal, como condutividade térmica e elétrica, quanto de um não-metal, como inércia. Possui alta resistência térmica, lubrificidade, estabilidade química e é a forma alotrópica do carbono de baixo custo. Sendo esses, os principais motivos para escolha desse material para ser utilizado nessa tese [102 - 104].

Além disso, grafite é um material macio, maleável e de cor cinza a preta, consiste em infinitas camadas de átomos de carbono com hibridização sp^2 . Dentro de cada camada (folha de grafeno), cada átomo de carbono se liga a três outros, formando uma matriz planar de hexágonos fundidos. O orbital $2p_z$, não hibridizado, que acomoda 4 elétrons forma um orbital deslocalizado de simetria π , o qual, estabiliza as ligações no plano. Consiste, com muito poucas exceções, de partículas ou grãos policristalinos, onde que cada partícula é uma composição de numerosos cristais únicos, podendo ser obtido de maneira sintética ou natural. No caso do grafite em flocos natural, esses monocristais são orientados em uma direção preferida, enquanto no grafite sintético essa orientação é mais aleatória. Possui propriedade de anisotropia de superfície, onde é um bom condutor elétrico e térmico apenas nas direções planas (devido à banda π deslocalizada e às ligações σ , respectivamente), em contrapartida, é um mau condutor elétrico e térmico na direção de empilhamento (devido à força de van der Waals entre as camadas), sua condutividade elétrica à temperatura ambiente na direção basal (direção a) e prismática (direção c) nos planos são $\sigma_{a(RT)} \sim 2 - 3 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ e $\sigma_{c(RT)} \sim 6 \text{ S cm}^{-1}$, a condutividade térmica $K_{a(RT)} 15 - 20 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $K_{c(RT)} \sim 0,05 - 0,1 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente [102 - 104]. A estrutura hexagonal, é a sua forma cristalina mais comum encontrada do grafite, empilha-se no estilo ABAB **[FIGURA 18 (A)]**. Um empilhamento ABCABC caracteriza a grafite romboédrica mais rara e menos estável **[FIGURA 18 (B)]**. As propriedades lubrificantes do grafite originam-se de sua estrutura em camadas e as interações de van der Waals entre as camadas permite que elas deslizem umas sobre as outras [102, 105].

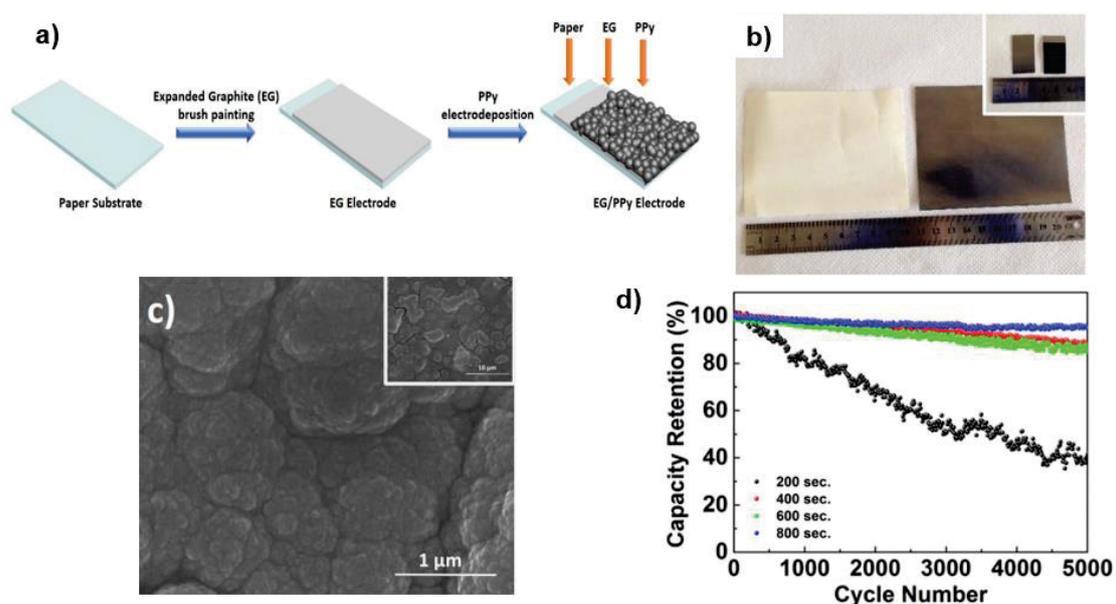
FIGURA 18: Estrutura cristalina do grafite (A) forma hexagonal com camadas empilhadas no estilo ABAB; (B) forma romboédrica com camadas empilhadas no estilo ABCABC. Retirado e adaptado de Burchell [105].



A síntese de (nano)compósitos do grafite com outros materiais para aplicação em supercapacitores é amplamente explorada, um exemplo é a utilização desse material em (nano)compósitos em conjunto com polímeros condutores. A interação da interface entre grafite e um polímero condutor pode acelerar a transferência de íons durante a carga/descarga, melhorando significativamente o desempenho eletroquímico de materiais híbridos [106]. Kan e colaboradores [107], sinterizaram um nanohíbrido de PEDOT dopado com ácido sulfâmico produzido em grafite expandido com nanoestruturas hierárquicas 3D através de uma polimerização por oxidação química *in situ* livre de surfactante. O compósito S-PEDOT/grafite foi utilizado como eletrodo de um supercapacitor simétrico, atingindo capacitância específica de 139,6 F g⁻¹ em 1,0 A g⁻¹, significativa densidade de energia de 6,83 Wh kg⁻¹ e densidade de potência de 146 W kg⁻¹, com retenção da capacitância de 76,3% após 2.000 ciclos de carga e descarga a 1,0 A g⁻¹ [108]. Outro trabalho de Yuksel e colaboradores [108], mostram a agregação de grafite também com polipirrol. Foi realizada uma síntese muito simples de um nanocompósito híbrido de grafite expandido com polipirrol por eletrodeposição do polipirrol sob um eletrodo de papel revestido com grafite por escovação [FIGURA 19 (A) e (B)]. O grafite foi utilizado como camada condutora para deposição do polipirrol e coletor de corrente do nanocompósito. Os eletrodos com 800 segundos de eletrodeposição do polímero (aproximadamente 2,87 mg de massa

depositada), obtiveram uma alta capacitância específica de $177,6 \text{ F g}^{-1}$ e excelente estabilidade com retenção de 90,6% da capacitância após 5.000 ciclos de carga e descarga a $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ [FIGURA 19 (C) e (D)] [108]. Tais exemplos, evidenciam o possível de alto desempenho do grafite na síntese eletrodos com (nano)compósitos híbridos com polímeros condutores e óxidos metálicos em supercapacitores, indo de encontro com a proposta desse projeto de pesquisa

FIGURA 19: Compósito de grafite expandido com polipirrol em substrato de papel como eletrodo de supercapacitor. (A) Ilustração esquemática da síntese compósito sob o substrato de papel; (B) Foto do substrato de papel antes e após deposição de grafite expandido e posteriormente polimerizado o PPI; (C) Imagem de MEV do eletrodo com 800 segundos de eletrodo deposição do PPI antes caracterização eletroquímica; (D) Retenção da capacitância com 5.000 ciclos a $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ dos eletrodos com os nanocompósitos fabricados. Adaptado de Yuksel e colaboradores [108].



2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento, síntese e caracterização de eletrodos baseados em grafite, polímeros condutores e óxidos de nióbio ou niobatos com foco em viabilizar *scale-up* de supercapacitores.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de hidrogéis baseados em alginato com reticulantes HNO_3 e CaCl_2 para utilização como eletrólito em supercapacitores;
- Estudo de sínteses para agregação de polímeros condutores (Polipirrol ou PEDOT) com Nb_xO_y visando utilização como material eletroativo em eletrodos com foco em facilitar *scale-up* de supercapacitores;
 - Definição da síntese com melhor agregação entre polímeros condutores e Nb_xO_y de modo a viabilizar método simplificado de fabricação de eletrodos para *scale-up* de supercapacitores;
 - Estudo da influência de tratamento hidrotermal na matéria prima Nb_xO_y , visando obtenção de niobatos, bem como, a avaliação do impacto nas propriedades eletroquímicas dos supercapacitores;
 - Estudo do comportamento eletroquímico dos supercapacitores em eletrólito aquoso (Na_2SO_4 0,5M) e em eletrólito em gel (hidrogel de alginato);
 - Caracterização dos materiais sintetizados e supercapacitores através de técnicas eletroquímicas (VC e GCD), morfológicas (ex.: MEV e MET), espectroscópicas (ex.: EDS, Raman e FTIR) e difratometria de raios X.
- Definição da melhor configuração de eletrodo para supercapacitor com foco em viabilizar e proposta de método para futuro *scale-up*.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada. Os monômeros 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT, Aldrich), Pirrol (Aldrich), alaranjado de metila (Aldrich), ácido sulfúrico H_2SO_4 (Synth), ácido nítrico HNO_3 (Synth), sulfato de sódio Na_2SO_4 (Aldrich), PSS - Poliestireno Sulfonato de Sódio (Aldrich), KCl (Aldrich), Alginato de Sódio de algas marrons de baixa viscosidade (Aldrich), Cloreto de Sódio $CaCl_2$ (Synth), Nb_2O_5 grau óptico em pó (CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) sempre descrito ao longo desse trabalho como “ Nb_xO_y ” [APÊNDICE I] e grafite em pó puro malha 140 (Êxodo Científica) foram utilizados nas sínteses dos materiais.

3.2 ESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS E INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE AS CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

As caracterizações dos materiais foram realizadas pelas seguintes técnicas instrumentais nos respectivos equipamentos descritos abaixo:

(i) *Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)*: realizada em microscópio TESCAN VEGA3 LMU (Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR) com sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detetor tipo SDD de 80 mm^2 , diretamente na superfície dos materiais sintetizados.

(ii) *Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*: As imagens de MET foram obtidas por microscópio JEOL JEM 1200EX-II com resolução de 0,5 nm (Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR) em campo claro. O registro das imagens foi realizado através das câmeras CCD Gatan (BioScan e Orius SC 1000B), diretamente na superfície dos materiais sintetizados.

(iii) *Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*: Os espectros de infravermelho, na região de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, foram obtidos em equipamento Bruker Vertex 70 (Departamento de química – Laboratório de Multiusuários da UFPR). Para caracterização de eletrodos de grafite, polipirrol e Nb_xO_y

sob malha de aço o modo de reflexão total atenuada (ATR), visto que apresentou melhor detecção das bandas.

(iv) *Espectroscopia Raman*: realizada em microscópico Raman Confocal Witec Alpha 300R (CME-UFPR) com seguintes parâmetros: laser de 532 nm com intensidade de 20mW; lente com magnificação de 100 vezes e 60 contagens por segundo.

(v) *Análises eletroquímicas*: caracterizações eletroquímicas via voltametria cíclica (VC), curvas galvanostáticas de carga e descarga (GCD) foram realizadas em células de 3 eletrodos (em caso da avaliação dos materiais eletroativos) ou 2 eletrodos (em caso da avaliação de dispositivo supercapitores) em potenciostato Autolab PGSTAT204 (UFPR). Os materiais eletroativos dos eletrodos de trabalho foram sintetizados na superfície de malha de aço 316 mesh 400 (utilizada como coletor de corrente), contra eletrodos também utilizaram malha de aço 316 mesh 400 previamente higienizados com álcool 70% e eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl_{sat} (para eletrólito aquoso) ou eletrodo de pseudo-referência de fio de Ag/AgCl_{sat} (para eletrólito em gel). As massas dos materiais sintetizados na superfície dos eletrodos de trabalho foram medidas por diferença de peso em uma microbalança Mettler Toledo XSE205DU ou controle de carga durante deposição (em caso de eletrodeposição) e o cálculo da área superficial geométrica através de um paquímetro.

As capacitâncias específicas (C_s) foram calculadas através da **Equação 1**, onde i é a corrente constante aplicada no teste, $t_{descarga}$ é o tempo gasto apenas na etapa da descarga, ΔV_{ohmica} é o intervalo de potencial descontando a queda ôhmica e A_{eletrodo} é a área geométrica do eletrodo [5].

$$C_s = \frac{i t_{descarga}}{A_{eletrodo} \Delta V_{\text{ohmica}}} \quad \text{Equação 1}$$

3.3 HIDROGEL BASEADO EM ALGINATO PARA UTILIZAÇÃO COMO ELETRÓLITO EM SUPERCAPACITORES

A síntese do hidrogel de alginato foi realizada com base na metodologia descrita por Zeng e colaboradores [54], aproximadamente 1,0 g de alginato de sódio foi dissolvido aos poucos em 50 mL de água deionizada sob agitação magnética até que toda a solução obtenha o aspecto de gel homogêneo.

A partir do hidrogel formado, foi transferido 6 mL para um novo recipiente em agitação magnética e adicionado os agentes reticulantes HNO_3 ou CaCl_2 em quantidades de ação por etapa por 3 etapas distintas sob agitação. As quantidades por etapa de adição para cada agente reticulante foram 100 μL utilizando HNO_3 1 mol L^{-1} e 100 μL utilizando CaCl_2 2% (m/v). O intervalo entre cada etapa de adição do ácido deve ser no mínimo a cada 10 minutos visando evitar aglomeração do hidrogel e permitir a reticulação do mesmo, aumentando consistência e estabilidade [15]. Triplicatas das medidas de condutividade foram realizadas em temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$) com pH/conduvímetero 914 Metrohm após a síntese e o pH medido utilizando fitas de pH, uma vez que são amostras viscosas e poderiam danificar o eletrodo de pH. Por fim, caracterizações eletroquímicas por voltametria cíclica foram realizadas em um eletrodo impresso de carbono e morfologia por meio de caracterização em MEV e MET.

3.4 ESTUDO DA AGREGAÇÃO POLÍMEROS CONDUTORES COM Nb_xO_y E FABRICAÇÃO DE ELETRODOS VISANDO FACILITAR SCALE-UP DE SUPERCAPACITORES

3.4.1 Síntese e caracterização de eletrodos de PEDOT e PEDOT/ Nb_xO_y

A síntese eletroquímica dos (nano)tubos/glóbulos de PEDOT na presença de alaranjado de metila (AM) foi realizada em uma solução aquosa contendo 100 mmol L^{-1} do monômero EDOT, 5 mmol L^{-1} de AM e 8 mmol L^{-1} de KNO_3 . O pH da solução de síntese foi controlado próximo a 2 com adição de $500 \mu\text{L HNO}_3 1 \text{ mol L}^{-1}$. A síntese foi realizada pelo método potenciostático com aplicação de $1,25 \text{ V}$ com controle de carga por área geométrica do eletrodo de trabalho de malha de aço 316, mesh 400 [9].

A agregação de Nb_xO_y nos eletrodos de PEDOT se deu através do método de “*dip coating*” em dispersão de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de Nb_xO_y previamente submetida em ponta de ultrassônica sem pulso com amplitude de 60% e realização de 2 ciclos de 5 minutos com intervalo de 1 minuto entre os ciclos.

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em eletrólito $Na_2SO_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Voltametrias cíclicas (VCs) foram realizadas em diferentes velocidades de varredura e estudo de curvas galvanostáticas de carga/descarga (GCDs). Posteriormente caracterizações via FTIR e morfologias dos (nano)tubos/glóbulos via MEV/EDS também foram realizadas.

3.4.2 Síntese e caracterização de eletrodos de PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/ Nb_xO_y em malha de aço

Para fabricação dos eletrodos de PEDOT:PSS/ Nb_xO_y , foram dispersados 10 mL de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de Nb_xO_y em ponta de ultrassônica sem pulso, 60% de amplitude durante 5 minutos. Posteriormente submetido a agitação magnética e imediatamente adicionados $70 \mu\text{L}$ de solução de PSS 7 g L^{-1} afim de manter estabilização da dispersão de Nb_xO_y e vagarosamente $100 \mu\text{L}$ de EDOT (as quantidades adicionadas de EDOT e PSS, tem como base a proporção de PEDOT: PSS de 10 mmol L^{-1} de EDOT e 7 g L^{-1} de PSS) [109]. Foi mantida a agitação magnética e/ou ciclos em bancada de ultrassom até que EDOT se disperse e apresente aspecto homogêneo (aproximadamente 7

dias). A síntese eletroquímica do polímero (PEDOT) foi realizada através da aplicação de 1,25 V com controle de carga por área geométrica do eletrodo de trabalho de malha de aço 316, mesh 400.

Na deposição eletroquímica de eletrodos de PEDOT:PSS, foram repetidos os procedimentos do parágrafo anterior apenas com a substituição da dispersão inicial de 10mL de 0,5 g L⁻¹ de Nb_xO_y por 10mL de água destilada.

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em eletrólito Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Voltametrias cíclicas (VCs) foram realizadas em diferentes velocidades de varredura e estudo de curvas galvanostáticas de carga/descarga (GCDs). Posteriormente morfologias dos eletrodos via MEV/EDS também foram caracterizados.

3.4.3 Síntese e caracterização de eletrodos Polipirrol e Polipirrol/Nb_xO_y

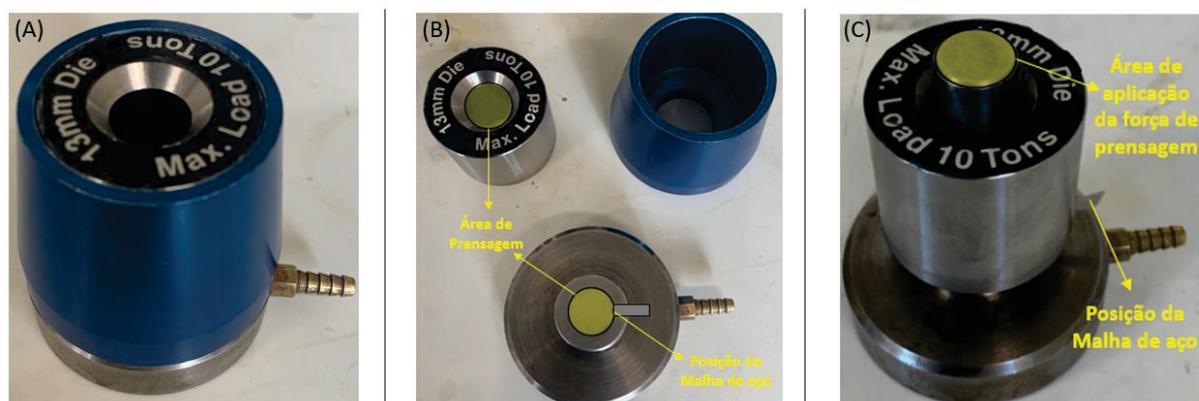
A síntese do polipirrol foi realizada através da síntese química do polímero com base na metodologia de Wang e colaboradores [100]. Foram dispersados 50μL de pirrol em 5mL de água destilada e submetidos em banho de ultrassom por 30 min. Entre os minutos 15 e 30, foram adicionados gota a gota 2 mL de solução de FeCl₃ 0,9 mol L⁻¹, visando proporcionar a polimerização do polímero (polipirrol) evidenciada pela formação de precipitado. O precipitado foi filtrado, realizado lavagem com água destilada diversas vezes até se obter coloração incolor da água e seco em estufa a 60°C por 24 horas.

Para a síntese do polipirrol com Nb_xO_y, a síntese do polímero foi realizada de forma muito similar ao método citado no parágrafo anterior, onde a única exceção foi a dispersão de 50μL de pirrol em 5 mL de dispersão Nb_xO_y ao invés de em água destilada. A dispersão de Nb_xO_y foi previamente preparada colocando 0,0125 g de Nb_xO_y em 25 mL água destilada (Nb_xO_y 0,5 g L⁻¹), submetendo-a em ponta de ultrassom sem pulso com amplitude de 60% e realização de 2 ciclos de 5 minutos com intervalo de 1 minuto entre os ciclos.

Para a fabricação dos eletrodos, 35 ± 5 mg dos materiais sintetizados (Polipirrol e Polipirrol/ Nb_xO_y) foram macerados em almofariz (gral) de ágata com pistilo e posteriormente submetidos a um processo de prensagem sob malha de aço 316 mesh 400 em dispositivo da **FIGURA 20** (previamente higienizados com álcool 70% e seco

com papel), utilizando-se força de 5,0 tons durante 1 minuto. Os eletrodos obtidos tiveram formato de pastilha com geometria circular de diâmetro 1,20 cm e área aproximada de 1,1310 cm², tais pastilhas foram acondicionadas sob malha de aço com mesma área circular e “haste retangular” para permitir contato elétrico nas caracterizações eletroquímicas.

FIGURA 20: Dispositivo utilizado para a prensagem do material sintetizado sobre malha de aço. (A) visão geral do dispositivo; (B) visão explodida dos componentes do dispositivo; (C) configuração do dispositivo durante o processo de prensagem.



As caracterizações eletroquímicas foram realizadas apenas em hidrogel de alginato reticulado com HNO₃ e CaCl₂ (utilizando eletrodo de pseudo-referência fio de Ag com AgCl_{sat} depositado), uma vez que pastilhas perdem coesão quando submetidas em eletrólito aquoso. Voltametrias cíclicas (VCs) foram realizadas em diferentes velocidades de varredura e estudo de curvas galvanostáticas de carga/descarga (GCDs). Posteriormente caracterizações dos eletrodos via MEV/EDS, MET, FTIR e Raman também foram realizadas.

3.4.4 Síntese e caracterização de eletrodos com Grafite, Polipirrol e Nb_xO_y em malha de aço

Eletrodos de grafite, polipirrol e Nb_xO_y com as seguintes configurações e quantidades mássicas dos materiais, demonstrados na **TABELA 1**, foram macerados em almofariz (gral) de ágata com pistilo e posteriormente submetidos a um processo de prensagem sob malha de aço 316 mesh 400 em dispositivo da **FIGURA 7** (previamente higienizados com álcool 70% e seco com papel toalha), utilizando-se

força de 5,0 tons durante 1 minuto. A malha de aço foi previamente cortada em formato de pastilha com geometria circular de diâmetro 1,20 cm e área aproximada de 1,1310 cm² e “haste retangular” para permitir contato elétrico na malha de aço. Para obtenção da massa dos materiais da **TABELA 1** contido na superfície dos eletrodos, as malhas de aço foram pesadas antes e depois do processo de prensagem.

A adição de grafite teve o objetivo de aumentar a integridade mecânica da pastilha/eletrodo e melhorar a “aglomeração” das substâncias. Como possui um comportamento capacitivo tipo EDLC, espera-se que a adição desse componente seja neutra do ponto de vista eletroquímico. Em todos os eletrodos foi utilizado 50 mg de grafite, visto que essa quantidade proporcionou coesão e uniformidade do material sob a superfície da malha de aço após prensagem, e posteriormente, as quantidades de Nb_xO_y e polipirrol foram definidas arbitrariamente afim de avaliar influência nas propriedades dos eletrodos.

Para os eletrodos contendo o monômero pirrol prensado com demais materiais, foi realizada a eletropolimerização do polipirrol com a aplicação de 1,5 V durante 2 minutos em Na₂SO₄ 0,5M, de modo que apenas o pirrol contido dentro da pastilha fosse polimerizado (método inédito na literatura).

TABELA 1: Configuração dos eletrodos de grafite, polipirrol e Nb_xO_y em malha de aço. Valores entre parênteses é a fração mássica do componente no eletrodo.

#	Descrição	Grafite	Pirrol monômero	Nb _x O _y	Polimerização Polipirrol em Na ₂ SO ₄ 0,5 M
#1	Apenas grafite	50mg (100%)	-	-	Não se aplica
#2	Grafite + Nb _x O _y	50mg (66,7%)	-	25 mg (33,3%)	Não se aplica
#3	Grafite + Pirrol	50mg (76,9%)	12 µL = 15 mg (23,1%)	-	1,5V por 2 min
#4	Grafite + Pirrol + Nb _x O _y	50mg (55,5%)	12 µL = 15 mg (16,7%)	25 mg (27,8%)	1,5V por 2 min

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em hidrogel de alginato reticulado com HNO₃ e CaCl₂ (utilizando eletrodo de pseudo-referência fio de Ag com AgCl_{sat} depositado) e também eletrólito aquoso com Na₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ (utilizando eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl_{sat}), uma vez que pastilhas mantiveram sua coesão

mesmo quando submetidas em eletrólito aquoso com a adição de grafite à composição do eletrodo. Voltametrias cíclicas (VCs) foram realizadas em diferentes velocidades de varredura e estudo de curvas galvanostáticas de carga/descarga (GCDs). Posteriormente caracterizações dos eletrodos via MEV/EDS, MET, FTIR e Raman também foram realizadas

3.4.5 Síntese de Niobato de Sódio (NaNbO_3), caracterização e fabricação de eletrodos com Grafite, Polipirrol e NaNbO_3 em malha de aço

A fim estudar as propriedades dos eletrodos em presença de óxidos de nióbio e mitigar efeito de polimorfismo, foi realizado tratamento térmico na matéria prima Nb_xO_y conforme proposto por Santos e colaboradores [74] a fim de obter niobatos de sódio (NaNbO_3), padronizando essa composição para a fabricação dos eletrodos.

A obtenção de NaNbO_3 foi realizada com concentração correspondente à razão mássica de $\text{NaOH}:\text{Nb}_x\text{O}_y$ igual a 60, ou seja, o material foi sintetizado a partir de uma solução utilizando 6,0 g de NaOH com 0,1 g de Nb_xO_y em 20 mL de água destilada. Experimento sempre foi realizado em triplicatas e as soluções foram colocadas em 3 autoclaves cilíndricas revestidas de Teflon, submetendo-as em estufa a 200°C durante 8 horas. Após o tempo na estufa, as autoclaves foram deixadas para resfriar a temperatura ambiente em bancada por 2 horas e o material sólido foi separado por centrifugação em alta rotação a 3.000 rpm. O sobrenadante foi descartado e realizado 5 ciclos de lavagem com solução de 50% etanol/água destilada seguidos de centrifugações e descartando os respectivos sobrenadantes, visando remoção de possíveis impurezas remanescente da síntese. Após a última lavagem, todo o pó obtido (NaNbO_3) foi acondicionado em apenas um eppendorf, retirado o último sobrenadante e submetido em dessecador a vácuo por no mínimo 24 horas para secagem do material. Dentre várias sínteses hidrotermais de óxidos de nióbio disponíveis na literatura, essa é uma das sínteses mais simples, de baixa temperatura de tratamento térmico e de fácil viabilização para futuro scale-up do eletrodo, o que vai de encontro com o objetivo da tese.

A caracterização do material obtido foi realizada através de difratometria de raios-X e MEV, realizando o comparativo com a matéria prima Nb_xO_y da empresa

CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) com o objetivo de confirmar a obtenção de niobato de sódio (NaNbO_3).

Para fabricação dos eletrodos, foi utilizado o mesmo descrito no item 3.4.4, entretanto ao invés de utilizar a matéria prima Nb_xO_y , foi utilizado o niobato de sódio obtido (NaNbO_3) após tratamento térmico, conforme composições da **TABELA 2**. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em hidrogel de alginato reticulado com HNO_3 e CaCl_2 (utilizando eletrodo de pseudo-referência fio de Ag com AgCl_{sat} depositado) e também eletrólito aquoso com Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (utilizando eletrodo de referência $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$). Voltametrias cíclicas (VCs) foram realizadas em diferentes velocidades de varredura e estudo de curvas galvanostáticas de carga/descarga (GCDs). Posteriormente caracterizações dos eletrodos via MEV/EDS, MET, FTIR e Raman também foram realizadas

TABELA 2: Configuração dos eletrodos de grafite, polipirrol e NaNbO_3 em malha de aço. Valores entre parênteses é a fração mássica do componente no eletrodo.

#	Descrição	Grafite	Pirrol monômero	NaNbO_3	Polimerização Polipirrol em Na_2SO_4 0,5 M
#1	Apenas grafite	50mg (100%)	-	-	Não se aplica
#2	Grafite + NaNbO_3	50mg (66,7%)	-	25 mg (33,3%)	Não se aplica
#3	Grafite + Pirrol	50mg (76,9%)	12 μL = 15 mg (23,1%)	-	1,5V por 2 min
#4	Grafite + Pirrol + NaNbO_3	50mg (55,5%)	12 μL = 15 mg (16,7%)	25 mg (27,8%)	1,5V por 2 min

3.5 TRATAMENTO DOS DADOS NAS CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Foram realizadas triplicadas para cada combinação de configuração de eletrodo sintetizado (diferentes composições) e suas respectivas caracterizações eletroquímicas em determinado eletrólito (aquoso em Na_2SO_4 0,5M ou hidrogel baseado em alginato). Dessa forma, para o gráfico dos valores de capacitância específica e queda ôhmica, foram calculados os valores de média e desvio padrão obtidos da triplicata de cada configuração. Entretanto, para a apresentação dos dados dos voltamogramas e curvas GCD, foi escolhido 1 eletrodo representativo de cada configuração, visando otimizar a quantidade de dados apresentados nesse trabalho.

Por exemplo, para o eletrodo apenas com grafite prensado em malha de aço (Item 3.4.4, **TABELA 1 e 2**), foram fabricados 6 eletrodos com essa configuração, onde 3 deles foram caracterizados VC e GCD em eletrólito aquoso Na_2SO_4 0,5M, calculado média e desvio padrão das capacitâncias específicas e quedas ôhmicas, bem como, voltamogramas e curvas GCD de 1 eletrodo representativo dessa configuração. O mesmo foi feito com os 3 eletrodos restantes, porém com caracterizações realizada eletrólito em hidrogel. Esse raciocínio deve ser estendido a todas as combinações diferentes de configurações de eletrodos e eletrólitos apresentadas nesse trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram subdivididos em partes e uma ilustração esquemática de como estão organizados nessa tese são apresentados na **FIGURA 21**, onde primeiramente é apresentado o estudo de hidrogéis baseados em alginato visando aplicação como eletrólito (seção 4.1), seguido do estudo da agregação de polímeros condutores com Nb_xO_y e a fabricação de eletrodos (seção 4.2), ambos buscando ter métodos de síntese desses materiais de maneira simples visando facilitar e potencializar futuro *scale-up* de supercapacitores. É importante destacar que os principais critérios de tomadas de decisão para obter robustez e viabilidade para um futuro conceito de processo produtivo de eletrodos para serem utilizados em dispositivos supercapacitores de armazenamento de energia foram:

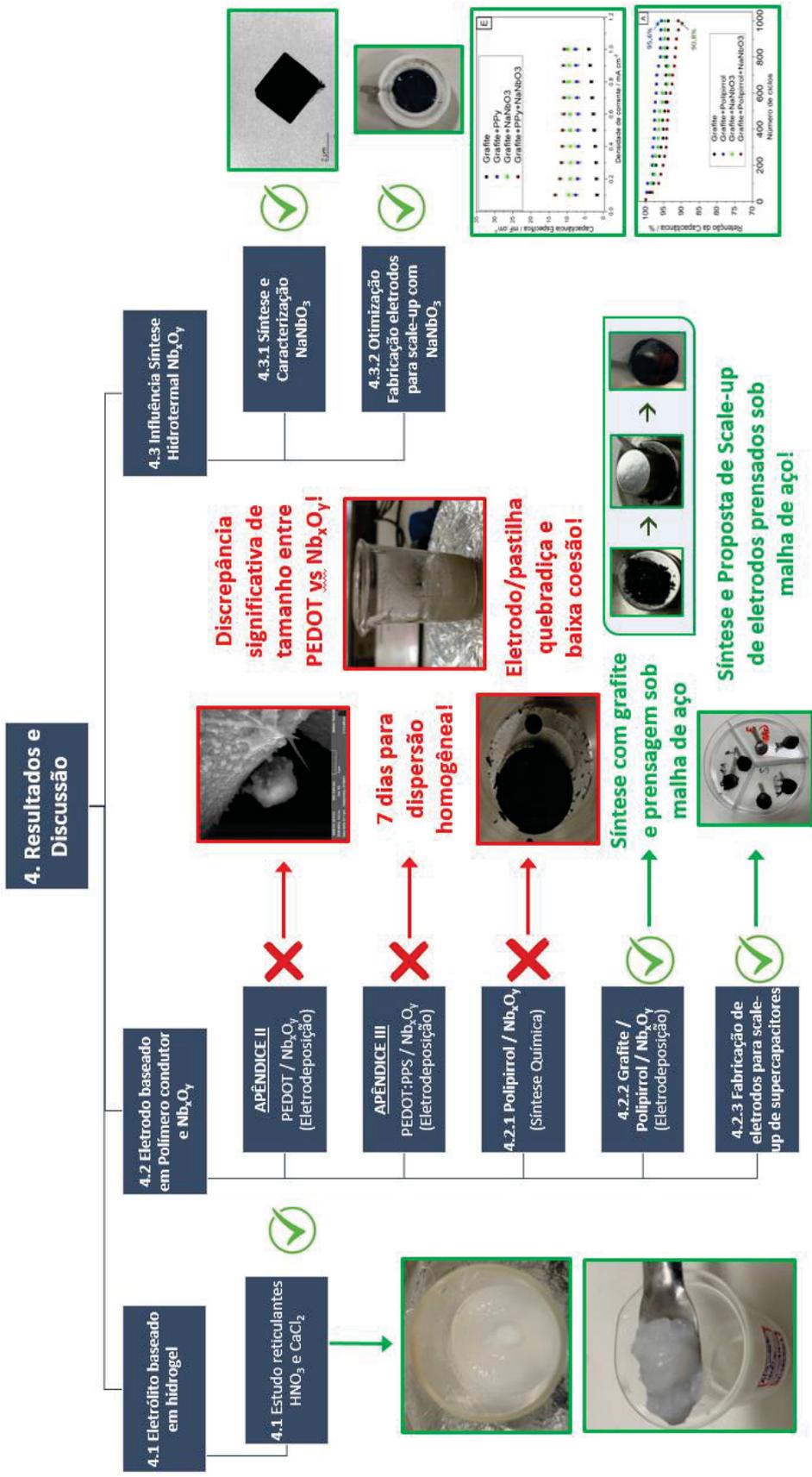
- i) Simplicidade da síntese de alinhado com agregação e coesão dos materiais no eletrodo (homogeneidade);
- ii) Homogeneidade dos materiais eletroativos na superfície do eletrodo;
- iii) Repetitividade do eletrodo fabricado;
- iv) Método de fabricação dos eletrodos permitindo simples escalabilidade;
- v) Performance eletroquímica.

Desse modo, as sínteses com PEDOT com Nb_xO_y [APÊNDICES II E III] e a síntese química de polipirrol com Nb_xO_y (seção 4.2.1) foram desconsideradas após alguns resultados e caracterizações preliminares, ou seja, não foram amplamente exploradas cientificamente uma vez que foram evidenciados discrepância significativa do tamanho das moléculas de PEDOT em relação a Nb_xO_y ; necessários aproximadamente 7 dias para obtenção dispersão homogênea entre EDOT, Nb_xO_y e PPS; perda da coesão em eletrodos sintetizados de polipirrol e Nb_xO_y e baixa repetitividade dos eletrodos através dessas sínteses.

A síntese que melhor atendeu aos critérios pré-estabelecidos foi utilizando polímeros condutores com Nb_xO_y adicionando grafite a composição dos eletrodos (seção 4.2.2). Foram realizadas caracterizações mais detalhadas e discutido os resultados obtidos com maior profundidade, sugerindo proposta de método de *scale-up* para fabricação de eletrodos dessa configuração, alinhado ao objetivo desse trabalho (seção 4.2.3). Por fim, na seção 4.3, seguiu-se com o estudo da influência do

tratamento térmico da matéria prima Nb_xO_y como precursor (seção 4.3.1), obtendo-se niobato de sódio ($NaNbO_3$) e impacto nas respectivas propriedades eletroquímicas do supercapacitor sob avaliação em eletrólito aquoso (Na_2SO_4 0,5M) e em eletrólito em gel (hidrogel de alginato), apresentadas na seção 4.3.2.

Figura 21: Ilustração esquemática dos principais resultados apresentados nessa tese.



4.1 ESTUDO DE HIDROGEL BASEADO EM ALGINATO PARA UTILIZAÇÃO COMO ELETRÓLITO EM SUPERCAPACITORES

A excelente capacidade de absorção e retenção de água, sem se tornar completamente líquido, faz dos hidrogéis uma classe de material extremamente atrativa para aplicação como eletrólito em supercapacitores flexíveis de estado (quasi)sólido. A matriz polimérica porosa e com alta condutividade é a principal propriedade para viabilizar o transporte de carga durante processos de carregamento e descarregamento de um supercapacitor, e a combinação com agentes reticulantes podem otimizar as propriedades mecânicas, ópticas e eletroquímicas [110 - 113]. A utilização de polímeros naturais para a produção de hidrogéis tem mostrado ampla melhoria em propriedades mecânicas, flexibilidade e autocura. O alginato de sódio se destaca nessa classe, visto que é um biopolímero, não tóxico e biodegradável [54, 55]. Desse modo, o uso de hidrogéis de alginato com reticulantes de CaCl_2 e/ou HNO_3 foram escolhidos nessa tese afim de utilizar esse biomaterial como eletrólito para supercapacitores.

A síntese do trabalho de Zeng e colaboradores [54] e também de Silva e colaboradores [15] foram utilizados como base para o desenvolvimento do hidrogel para essa tese, usando como referência mesmas composições, método de preparação e conseqüentemente propriedades obtidas. A **TABELA 3** apresenta os valores de pH e condutividade obtidos com diferentes composições de reticulantes. Aqueles que apresentam o pH entre 3 e 4 (reticulados com HNO_3 e $\text{HNO}_3 + \text{CaCl}_2$) são mais viscosos (qualitativamente) que o hidrogel que apresentou pH entre 5 e 6 (reticulado apenas com CaCl_2), esse efeito pode estar relacionado ao mecanismo de reticulação dos hidrogéis. A diferença de condutividade observada pode ser explicada pela maior concentração de íons no hidrogel reticulado com HNO_3 e CaCl_2 quando comparado aos demais, adicionalmente, a maior condutividade molar (sob diluição infinita a 25°C) do HNO_3 ($421,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) em relação ao CaCl_2 ($271,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) [14, 15].

TABELA 3: Comparativo de pH e condutividade dos hidrogéis de alginato com diferentes os reticulantes Ca^{2+} e H^+ .

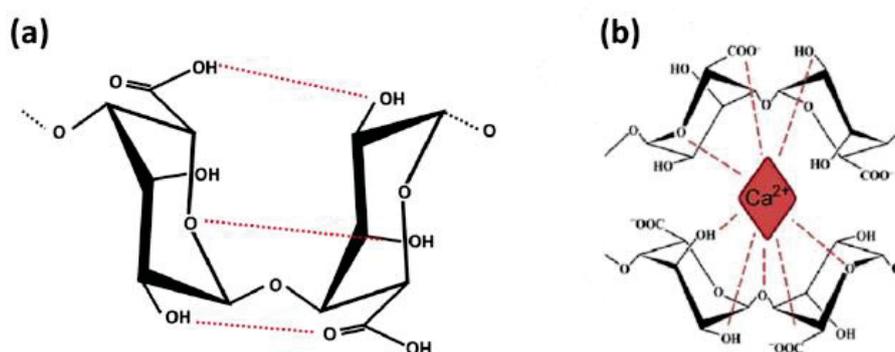
Composição	Faixa de pH	Condutividade a 20°C em mS cm^{-1}
Alginato de Sódio com HNO_3 e CaCl_2	3 ~ 4	$11,95 \pm 0,95$
Alginato de Sódio com HNO_3	3 ~ 4	$7,82 \pm 0,53$
Alginato de Sódio com CaCl_2	5 ~ 6	$6,13 \pm 0,84$

As medições de pH ao longo das adições, utilizando-se papel indicador de pH, apresentaram pH na faixa de 5 a 6 para o hidrogel reticulado com CaCl_2 , já para os hidrogéis reticulados com HNO_3 e $\text{HNO}_3 + \text{CaCl}_2$ o pH ficou na faixa de 4 a 5 após a primeira adição de 100 μL de HNO_3 , e entre 3 e 4 após a 2º e 3º adição de 100 μL do ácido (totalizando 300 μL). Adicionalmente, foi observado que esses hidrogéis passam a ficar opacos após a segunda adição de ácido. Esse resultado evidencia que está ocorrendo a protonação dos grupos carboxilatos do alginato e que a quantidade de grupos carboxilatos protonados e desprotonados é próxima, uma vez que o pH do meio se encontra em uma região próxima aos pKa's desses grupos (aproximadamente 3,38 e 3,65 para o ácido β -D-manurônico e α -L-gulurônico respectivamente) [14, 15].

Quando o pH do meio é menor do que os pKa's dos grupos carboxilatos do alginato, esses grupos são protonados, sendo possível induzir a reticulação através de íons H^+ [114, 115]. Logo a interação polímero-polímero é favorecida tanto pelo surgimento de novas ligações de hidrogênio **[FIGURA 22 (A)]** como pela diminuição da repulsão eletrostática, promovendo a reticulação do polímero. Outro fenômeno que pode justificar tal comportamento é que além do aumento da interação polímero-polímero, a interação polímero-água tende a ser menos favorecida, pois os grupos que antes realizavam ligações de hidrogênio com a água passam a ficar menos disponíveis. Tal comportamento pode justificar uma maior formação de agregados na cadeia polimérica e explicaria também a maior opacidade dos hidrogéis acidificados com HNO_3 quando comparado apenas com o reticulado com CaCl_2 , sendo que esse último, sugere-se que o mecanismo de reticulação se dê pela interação eletrostática entre as cadeias poliméricas e o cátion Ca^{2+} , como representando na **[FIGURA 22 (B)]** no modelo *egg-box* [56, 58, 116]. Consequentemente, o alginato reticulado tanto com

HNO₃ quanto com CaCl₂ apresenta ambos os mecanismos de reticulação, favorecendo a interação polímero-polímero e evidenciando maior viscosidade e condutividade.

FIGURA 22: Ilustração das interações do bloco G com (A) alginato através de ligações de hidrogênio em meio ácido e (B) alginato reticulado com Ca²⁺ sob o mecanismo egg-box. Retirado de Bennacef e colaboradores [56].

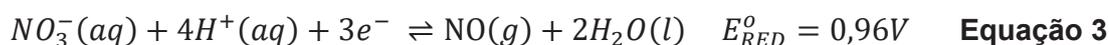


Com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico dos hidrogéis de alginato com diferentes agentes reticulantes descritos, estes foram caracterizados via voltametria cíclica em eletrodos de carbono impresso em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 50 e 100 mV.s⁻¹), os resultados são apresentados na **FIGURA 23**. Pode-se observar que as configurações apresentaram um comportamento similar nas VC's, com exceção dos hidrogéis acidificados com HNO₃, os quais, apresentaram maior sinal de corrente, corroborando para maior troca iônica dentro da matriz polimérica. O trabalho de Ducci [49] explora a utilização de hidrogel de alginato reticulado com CaCl₂ como matriz para estudo difusão de íons e reações sob dependência do pH, as quais mudam de cor, e sua respectiva utilização para fins educacionais para ensino da química. Uma das reações redox apresentadas é a oxidação de íons de Iodeto (adição de iodeto de potássio) em presença de nitrato (adição de nitrato de sódio) no hidrogel, onde a reação apenas ocorre em meio ácido proporcionando a difusão de íons oxônio na matriz do gel. Nesse caso, Ducci [49] sugere a seguinte reação redox:

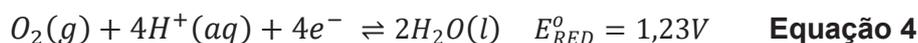


Portanto, com base nos seguintes comportamentos da reação de redução de íons nitrato, difusão de íons oxônio (sugere-se H_3O^+) na matriz do hidrogel alginato, ambos em meio ácido reportados por Ducci, e também a presença de oxigênio proveniente do ar atmosférico, sugere-se que os picos redox encontrados em aproximadamente $\pm 0,15V$ nas caracterizações por voltametrias cíclicas do hidrogel de alginato acidificado com HNO_3 seja referente a reação redox de íons nitrato com oxigênio acontecendo na interface eletroto/eletrólito, uma vez que o potencial padrão da célula estimado de $E^{\circ}_{célula} = \sim 0,27 V$, sem considerar as os valores das atividades dos íons presentes (equação de Nernst), é próximo do pico de oxidação encontrado. As respectivas semireações propostas (com base em reações de potenciais padrão de redução a $25^{\circ}C$ amplamente difundidas na literatura), reação eletroquímica global e estimativa do potencial padrão da célula (sem considerar atividades dos íons presentes) é apresentado a seguir:

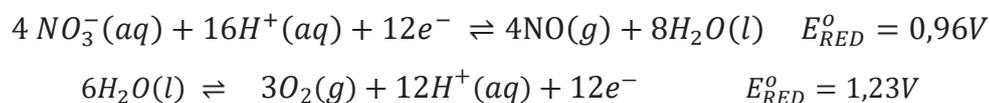
Semireação no sentido da redução de íons Nitrato:



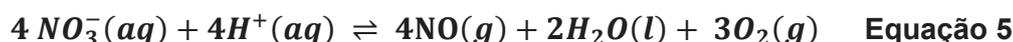
Semireação no sentido da redução do Oxigênio:



Com o objetivo de igualar o número de elétrons das semireações, foi multiplicado equação 3 (íons nitrato) por 4; a equação 4 (oxigênio) por 3 e invertido o sentido da semireação do Oxigênio:



Dessa forma, obtém-se a reação redox global proposta:



A estimativa potencial padrão da célula se encontra abaixo. Onde o potencial padrão do cátodo é definido como a semireação que possui maior valor de seu

potencial padrão no sentido da redução em comparação com as semireações envolvidas no sistema, nesse caso, a semireação do oxigênio (1,23 V).

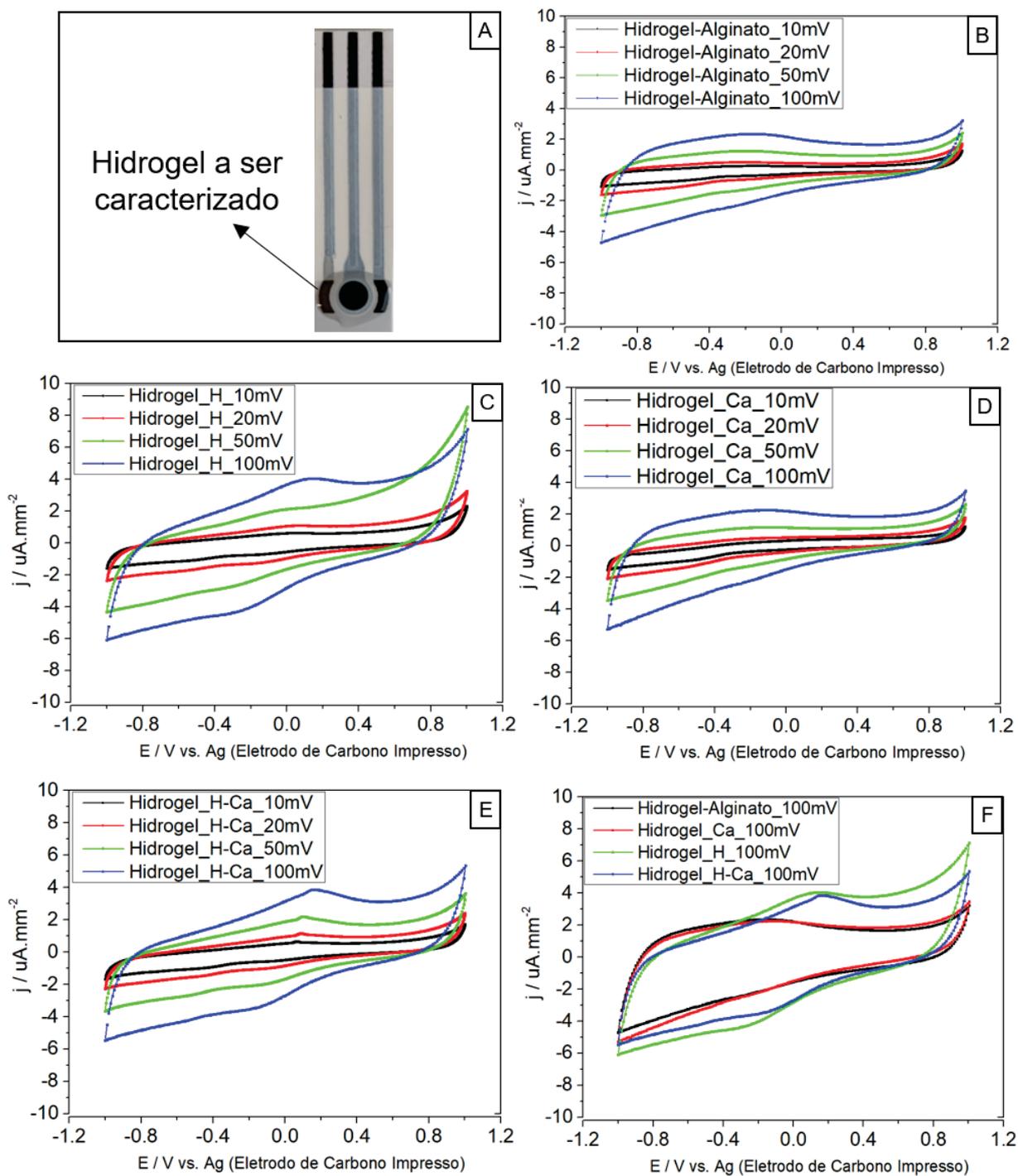
$$E_{célula}^o \cong E_{cátodo}^o - E_{ânodo}^o$$

$$E_{célula}^o \cong 1,23 \text{ V} - 0,96 \text{ V}$$

$$E_{célula}^o \cong 0,27 \text{ V} \quad \text{Equação 6}$$

Baseado nos resultados e discussões apresentados em relação aos hidrogéis avaliados, foi escolhido o hidrogel de alginato reticulado com HNO_3 e CaCl_2 como meio eletrólito na continuidade desse trabalho. A investigação do desempenho de supercapacitores utilizando essa configuração de hidrogel somado com eletrodos baseados em polímeros condutores e Nb_xO_y será descrita nas seções seguintes.

FIGURA 23: Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura dos hidrógeis de alginato de sódio em eletrodo impresso de carbono. (A) Célula em que hidrogel foi caracterizado em eletrodo de carbono impresso (B) Hidrogel de alginato puro. (C) Hidrogel reticulado com HNO_3 (D) Hidrogel reticulado com CaCl_2 (E) Hidrogel reticulado com reticulado com HNO_3 e CaCl_2 (F) Comparativo voltametria cíclica hidrogéis a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



4.2 ESTUDO DA AGREGAÇÃO POLÍMEROS CONDUTORES COM Nb_xO_y PARA VIABILIZAR SCALE-UP DA FABRICAÇÃO DE ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES

A utilização dos polímeros condutores PEDOT e Polipirrol em aplicações como supercapacitores é amplamente difundida na literatura, isso se dá devido alta capacidade de intercalação e transferência de cargas nas cadeias poliméricas (característica muitas vezes potencializada em escala nanométrica pelo aumento da área superficial e diminuição do caminho difusional do transporte iônico), reversibilidade, desempenho pseudocapacitivo e estabilidade em processos de carga e descarga [92, 93]. Adicionalmente, o estado da arte no estudo de supercapacitores mostra a tendência da síntese/aplicação desses materiais como (nano)híbridos em estado (quasi)sólido, visto que tem potencial de melhorar a performance do sistema, aumentando tanto da densidade de potência quanto de energia do sistema e facilitar o *scale-up* de dispositivos flexíveis [95-99].

O estudo da agregação de polímeros condutores com materiais baseados em nióbio ainda é modesto na literatura **[FIGURA 1 (B)]**, sendo esse, uma das principais novidades dessa tese de modo a buscar a construção de supercapacitores híbridos entre PEDOT ou Polipirrol juntamente com Nb_xO_y e investigar as respectivas propriedades eletroquímicas. Como já mencionado, outra justificativa do uso do nióbio se dá por ser o 34º elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo 98,5% presente no Brasil [85], fatores que são importantes em um contexto de industrialização brasileira.

Yan e colaboradores [117] mostram que óxidos de nióbio ou niobatos possuem (dependendo de seu polimorfo) excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica e anticorrosivas, somada com alta capacitância. A agregação desse material com polímeros condutores pode aumentar a estabilidade do polímero após longos ciclos de carga e descarga, bem como reduzir a resistência de transferência de carga e queda ôhmica. Além disso, polímeros condutores geralmente possuem mecanismo de armazenamento de energia via pseudocapacitância através de reações redox reversíveis ao longo da cadeia polimérica, enquanto óxidos de nióbio ou niobatos, dependendo de sua cristalografia, podem contribuir com o aumento da densidade de

energia via mecanismo de pseudocapacitância por intercalação de íons. Sendo assim, a combinação dentre esses mecanismos pode contribuir para alcançar melhores performances em supercapacitores [117].

Os resultados das investigações da agregação desses materiais são elucidados nas respectivas seções com diferentes estratégias de síntese. Primeiramente foram realizadas tentativas de agregação entre PEDOT e Nb_xO_y via síntese de formação de (nano)tubos/glóbulos de PEDOT em malha de aço [9] com posterior adsorção de partículas de Nb_xO_y na superfície do eletrodo [APÊNDICE II] e via síntese de eletrodeposição do PEDOT em malha de aço com EDOT disperso em PSS^- [118] e Nb_xO_y [APÊNDICE III] [119]. Ambas essas estratégias de síntese não obtiveram resultados satisfatórios, baseados nos critérios pré-estabelecidos para *scale-up* (descritos no início seção 4), foram evidenciados discrepância significativa do tamanho das moléculas de PEDOT em relação a Nb_xO_y , necessários aproximadamente 7 dias para obtenção dispersão homogênea entre EDOT, Nb_xO_y e PSS^- e baixa repetitividade dos eletrodos através dessas sínteses. Portanto, foi priorizado o estudo de estratégias de agregação do polipirrol com óxidos de nióbio ou niobatos.

Na seção 4.2.1 é apresentado os resultados da estratégia via síntese química do polipirrol com Nb_xO_y e na seção 4.2.2 resultados da agregação entre polipirrol, Nb_xO_y e grafite. Sendo a adição de grafite à última configuração necessária para melhorar a coesão dentre as substâncias no eletrodo em contato com eletrólito, bem como, proporcionar característica de flexibilidade ao eletrodo.

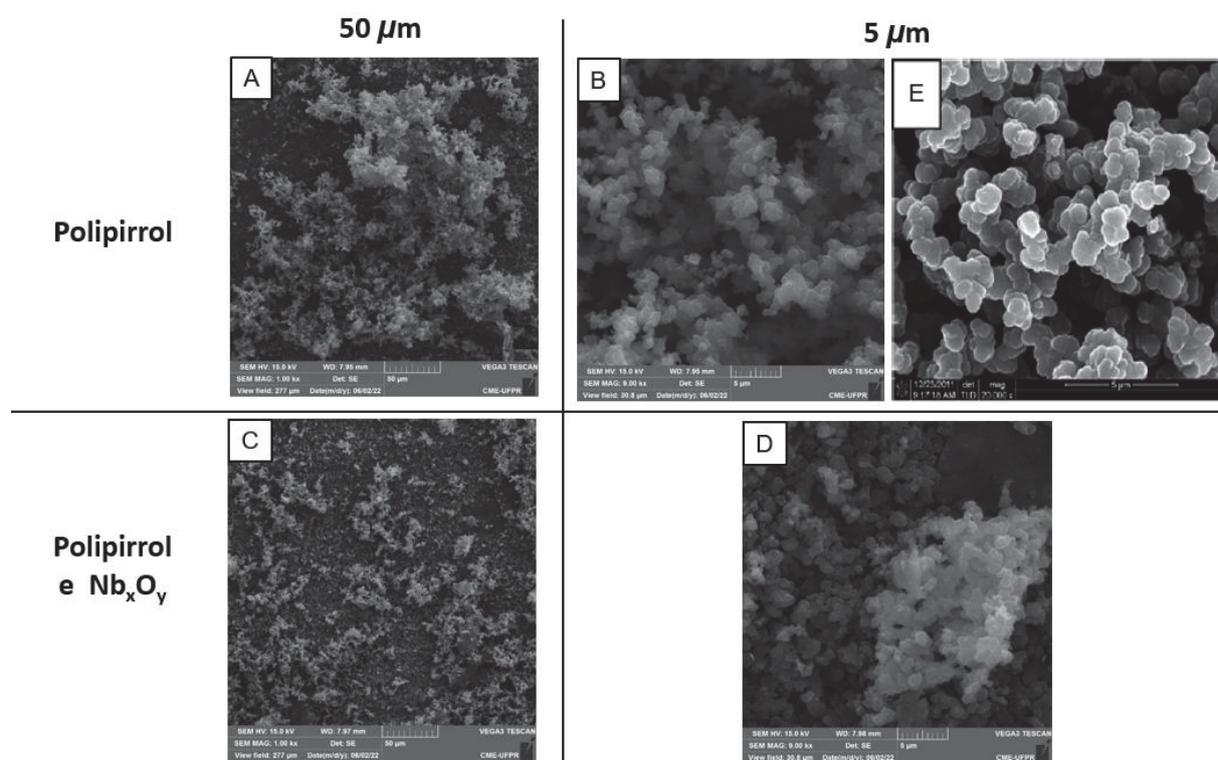
4.2.1 Síntese e caracterização de eletrodos de Polipirrol e Polipirrol/ Nb_xO_y

Os estudos de agregação do Nb_xO_y com PEDOT: PSS^- [APÊNDICE III] mostraram resultados promissores em relação ao nivelamento de tamanho e morfologias, quando todas as substâncias desejadas fazem parte da composição do eletrodo estão dispersas em ambiente aquoso previamente a polimerização do monômero do polímero condutor. Baseado nesse aprendizado, decidiu-se migrar o polímero condutor em estudo para o polipirrol, uma vez que a realização de sua síntese química em ambiente aquoso via oxidação de seu monômero por $FeCl_3$ é simples e rápida sob formação de precipitado com o polímero. A síntese do polipirrol foi realizada

com base na metodologia de Wang e colaboradores [100], com e sem a presença de Nb_xO_y disperso no meio. O material precipitado foi prensado em formato de pastilhas para fabricação do eletrodo e as caracterizações foram realizadas de forma comparativa entre o eletrodo apenas com polipirrol e eletrodo com polipirrol/ Nb_xO_y .

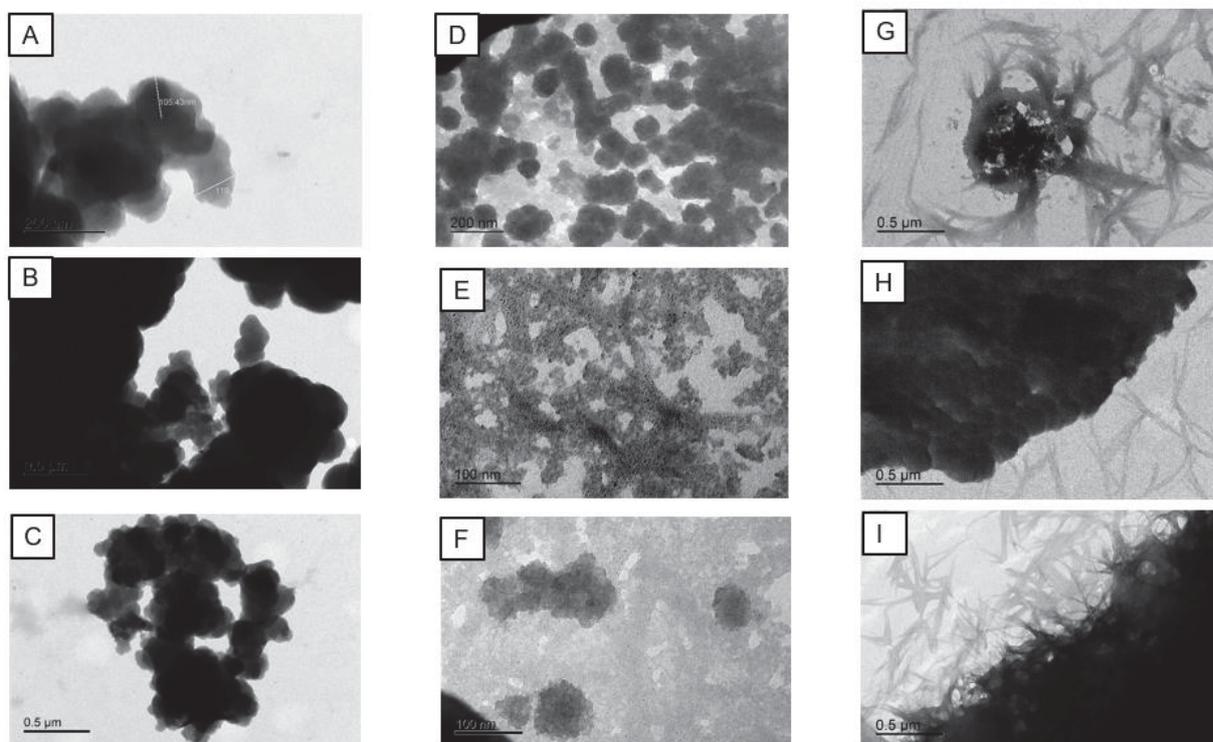
Afim de avaliar se o método de síntese empregado proporcionou uma boa agregação entre o polipirrol e Nb_xO_y , caracterizações morfológicas após a fabricação dos eletrodos foram realizadas através de imagens em MEV/EDS **[FIGURA 24]**. O espectro EDS do nióbio pôde ser detectado apenas no eletrodo que continha Nb_xO_y em sua composição **[APÊNDICE IV]** e as imagens de MEV evidenciam que houve uma boa agregação dos materiais durante a síntese. Tanto o eletrodo apenas com polipirrol **[FIGURA 24 (A-B)]** quanto o eletrodo com polipirrol e Nb_xO_y **[FIGURA 24 (C-D)]** apresentaram morfologias globulares, assim como esperado na literatura na síntese química do polipirrol quando comparado ao trabalho de Wang e colaboradores [100] **[FIGURA 24 (E)]**.

FIGURA 24: Imagens de MEV. (A - B) Eletrodo de polipirrol; (C - D) Eletrodo de polipirrol e Nb_xO_y ; (E) Estruturas globulares do polipirrol retirado de Wang e colaboradores [100].



Imagens de MET também foram realizadas e são apresentadas na **FIGURA 25**. É possível evidenciar o formato de esferas/glóbulos a partir das imagens de MET nos eletrodos com apenas polipirrol em sua composição [**FIGURA 25 (A-C)**]. Já os eletrodos de polipirrol e Nb_xO_y [**FIGURA 25 (D-I)**], além de apresentarem estruturas esféricas/globulares de tamanho similar ao eletrodo apenas com polipirrol, também foram detectados a presença de “fios” devido à presença do Nb_xO_y .

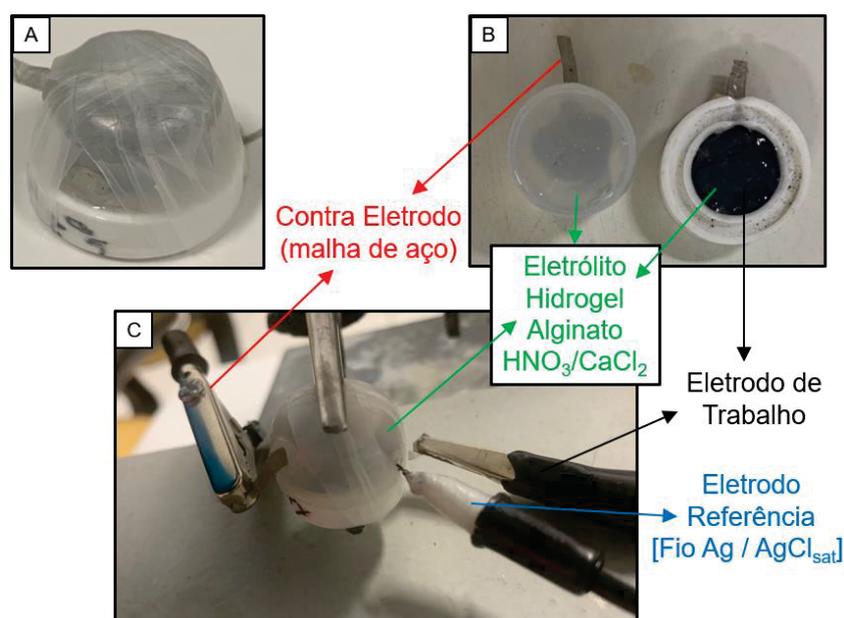
FIGURA 25: Imagens de MET em (A - C) Eletrodo de polipirrol; (D – I) Eletrodo de polipirrol e Nb_xO_y .



Como os materiais eletroativos foram obtidos a partir do precipitado prensado da polimerização do polipirrol em formato de pastilhas com geometria circular de diâmetro 1,20 cm e área aproximada de 1,1310 cm², se fez acondicioná-los em cima de malha de aço para permitir contato elétrico e viabilizar as caracterizações eletroquímicas, uma vez que ambas as pastilhas também apresentaram aspecto “quebradiço” e com baixa integridade. Ao submeter os eletrodos em eletrólito aquoso (Na₂SO₄ 0,5M), os materiais eletroativos perderam sua coesão, não sendo possível realizar a caracterização nesse meio. O mesmo ocorreu também em hidrogel, entretanto de maneira bem menos intensa, devido à alta viscosidade do meio. Dessa forma as investigações eletroquímicas foram realizadas apenas em hidrogel de alginato reticulado com HNO₃ e CaCl₂ (utilizando eletrodo de pseudoreferência fio de Ag/AgCl_{sat}) em um dispositivo impresso em impressora 3D com filamento de PLA (ácido polilático, termoplástico biodegradável de origem natural a partir fontes

renováveis como amido de milho ou cana-de-açúcar) considerando célula eletroquímica de 3 eletrodos conforme apresentado na **FIGURA 26**.

FIGURA 26: Célula de 3 eletrodos para caracterização eletroquímica em hidrogel de alginato reticulado com HNO_3 e CaCl_2 ; (A) Dispositivo montado enrolado em papel parafilm. (B) Vista explodida do dispositivo e descrevendo seus componentes. (C) Célula de 3 eletrodos durante as caracterizações.

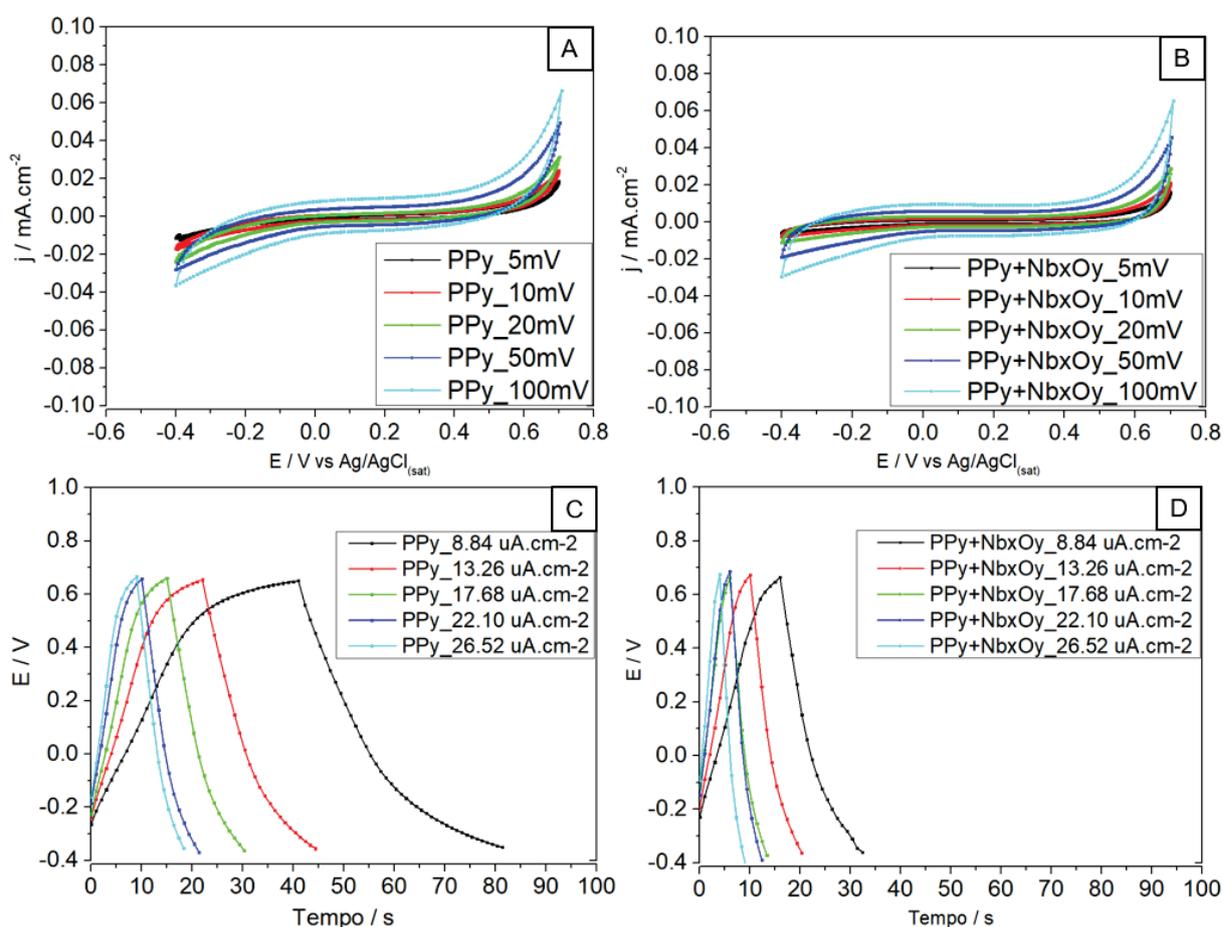


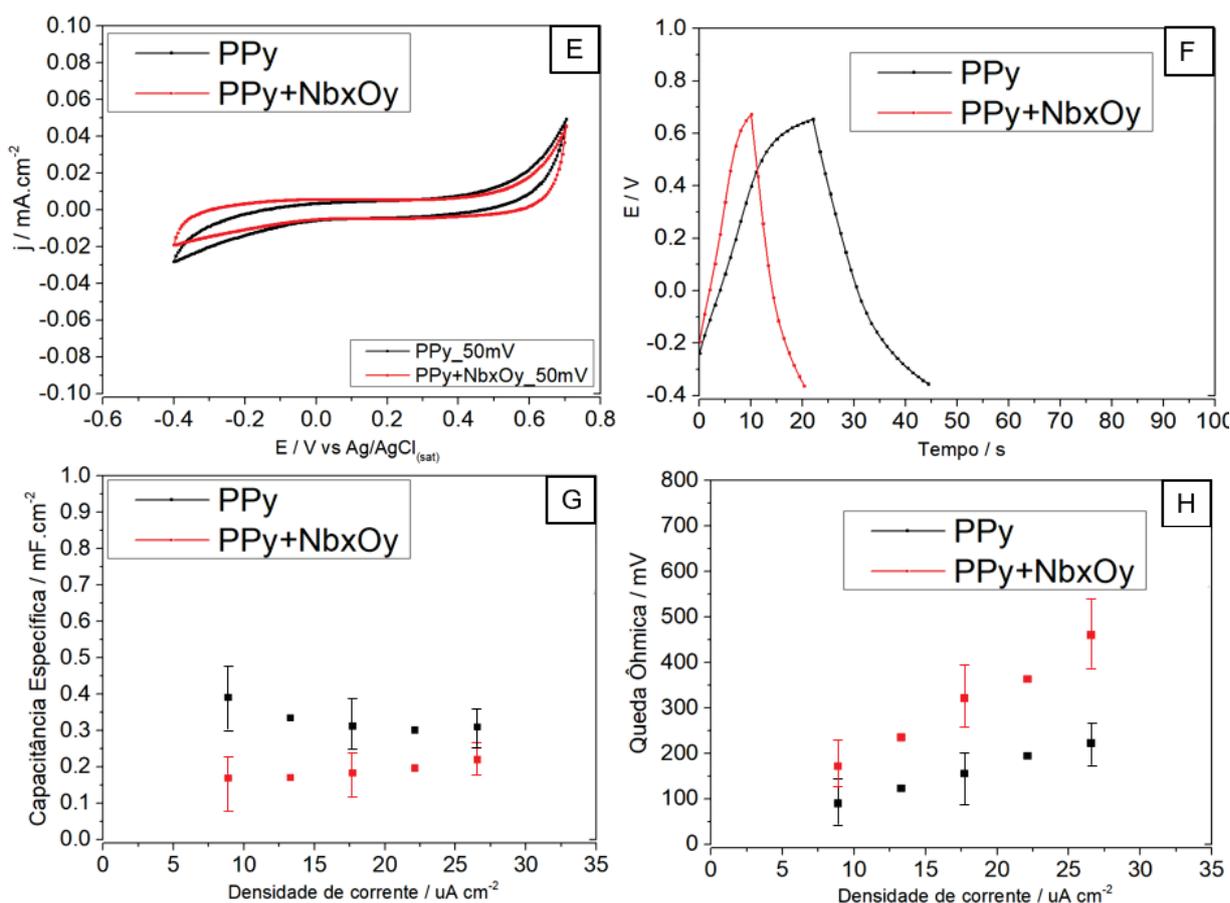
Os resultados das caracterizações eletroquímicas em hidrogel de alginato reticulado com HNO_3 e CaCl_2 são apresentados na **FIGURA 27**. Os eletrodos apresentaram comportamento capacitivo similares de acordo com os perfis das voltametrias cíclicas e também curvas galvanostáticas de carga e descarga (GCD), não evidenciando a formação de picos redox, entretanto com uma magnitude de escala de corrente muito baixa (centésimos de $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), sugerindo que a perda de coesão do eletrodo e contato elétrico com o coletor de corrente (malha de aço) não efetivo e/ou robusto. A magnitude dos valores de capacitância específica obtidos, na ordem de 0,15 a 0,40 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, também é baixíssima quando comparado a literatura em eletrodos com polipirrol (capacitância na ordem de dezenas ou até centenas de $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$) [96, 122]. Adicionalmente, a presença do Nb_xO_y não se mostrou benéfica, devido aos menores valores de capacitância específica [**FIGURA 27 (G)**] e maior queda ôhmica [**FIGURA 27 (H)**] quando comparado ao eletrodo apenas com polipirrol na

composição. Sugere-se esse comportamento pela possível redução da condutividade do eletrodo prensado em presença de Nb_xO_y , uma vez que a faixa de condutividade do polipirrol é aproximadamente entre 10^{-2} a 10^2 S cm^{-1} , dependendo de seu nível de dopagem [127], enquanto que o Nb_xO_y possui faixa de condutividade aproximadamente entre 12^{-12} a 10^{-7} S cm^{-1} , dependendo de sua forma polimorfa [62].

Apesar de uma boa agregação entre polipirrol e Nb_xO_y através da metodologia simples de síntese química para polimerização do pirrol (imagens de MEV e MET), a perda de integridade e coesão dos eletrodos fabricados (principalmente em ambiente aquoso), somado com a dificuldade de garantir um bom contato elétrico entre a pastilha prensada com material eletroativo e o condutor de corrente (malha de aço) e baixos valores de capacitância específica obtidos, faz com que esse método também fosse abortado neste trabalho. De modo a tentar melhorar a integridade e coesão dos eletrodos, proporcionar aumento significativo na condutividade, otimizar o contato elétrico, lubrificidade e flexibilidade ao eletrodo, foi adotada uma nova metodologia através da adição de grafite na composição dos eletrodos (além de polipirrol e Nb_xO_y), a qual, os resultados serão elucidados na seção seguinte. Grafite é um material que possui todas essas características citadas para melhoria desse sistema, possui alta área superficial, porosidade e de baixo custo, podendo ser uma “boa matriz” para otimizar a agregação entre polipirrol e Nb_xO_y nos eletrodos.

FIGURA 27: Resultados da caracterização eletroquímica eletrodos em hidrogel de alginato reticulado com HNO_3 e CaCl_2 (A) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura em eletrodo de polipirrol; (B) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura em eletrodo de polipirrol e Nb_xO_y ; (C) Curvas GCD em diferentes cargas em eletrodo de polipirrol. (D) Curvas GCD em diferentes cargas em eletrodo de polipirrol e Nb_xO_y ; (E) Voltametria cíclica a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ comparando eletrodo de polipirrol (**preto**) com eletrodo de polipirrol + Nb_xO_y (**vermelho**). (F) Curva GCD a $13,26\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ comparando eletrodo de polipirrol (**preto**) com eletrodo de polipirrol + Nb_xO_y (**vermelho**). (G) Capacitâncias específicas em $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ obtidas comparando eletrodo de polipirrol (**preto**) com eletrodo de polipirrol + Nb_xO_y (**vermelho**). (H) Queda Ôhmica em obtidas comparando eletrodo de polipirrol (**preto**) com eletrodo de polipirrol + Nb_xO_y (**vermelho**).





4.2.2 Síntese e caracterização de eletrodos com Grafite, Polipirrol e Nb_xO_y em malha de aço

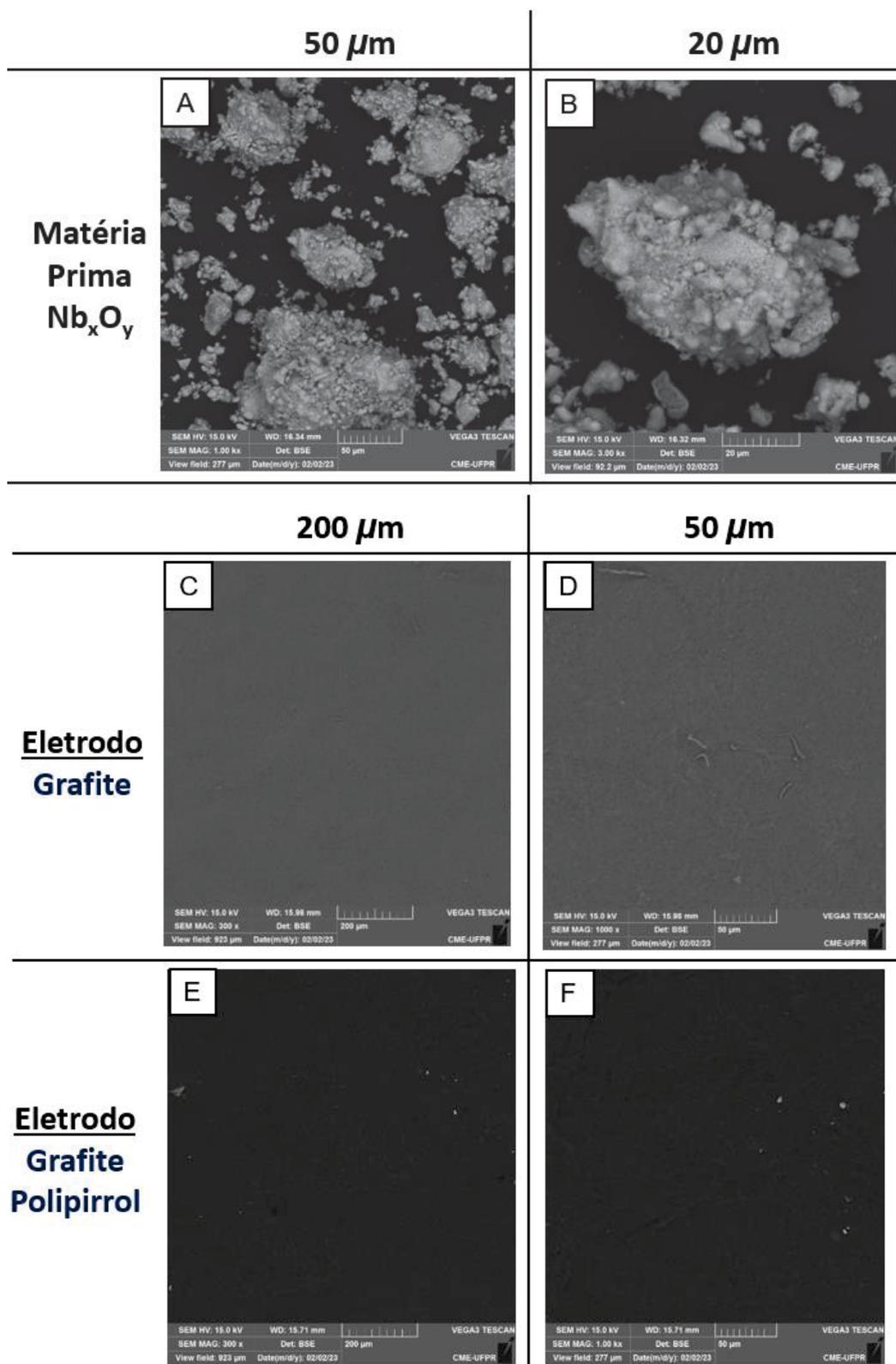
Afim de melhorar a agregação entre os materiais, coesão e garantir flexibilidade dos eletrodos baseados em polipirrol e/ou Nb_xO_y , adotou-se uma nova estratégia adicionando grafite à composição. Grafite e Nb_xO_y em pó e o monômero pirrol (forma líquida) diretamente como são adquiridos comercialmente, foram macerados em almofariz (gral) de ágata com pistilo, formando-se uma mistura pastosa e posteriormente prensados sob malha de aço. A eletropolimerização do polipirrol foi realizada posteriormente sob aplicação de 1,5 V durante 2 minutos em Na_2SO_4 0,5M, de modo que apenas o pirrol já contido dentro da pastilha/eletrodo fosse polimerizado, método inédito na literatura.

Grafite é um material muito utilizado em supercapacitores convencionais por suas características de alta área superficial e estabilidade química, é um material “macio”, possui propriedades lubrificantes e tem um potencial de atuar como um

“ligante” do polipirrol e Nb_xO_y prensados em malha de aço, garantindo a flexibilidade, integridade e coesão dos eletrodos. Adicionalmente, grafite tem a chance de melhorar a performance eletroquímica do eletrodo com polipirrol e/ou Nb_xO_y , melhorando o contato elétrico dos materiais eletroativos com o coletor de corrente e combinando diferentes mecanismos de armazenamento de energia no eletrodo, onde pode aumentar a contribuição de corrente capacitiva (aumentando área superficial e efeito de dupla camada elétrica) e demais materiais contribuindo com corrente faradaica via mecanismo de contribuição pseudocapacitiva por intercalação de íons com Nb_xO_y e também reações redox ao longo da cadeia polimérica do Polipirrol [2, 22 - 25, 66]. Do ponto de vista de desenvolvimento de método para *scale-up*, principal objetivo desse projeto de pesquisa, esse método de fabricação é muito simples, facilitando a escalabilidade de um potencial processo de manufatura do eletrodo para supercapacitor.

As imagens de MEV (**FIGURA 28**) e MET (**FIGURA 29**) evidenciam a morfologia dos eletrodos após a fabricação e pode-se observar uma boa agregação entre os materiais eletroativos (grafite, polipirrol e Nb_xO_y). Os espectros EDS do nióbio puderam ser detectados apenas nos eletrodos que continham Nb_xO_y em sua composição (**APÊNDICE V**). Nas imagens de MEV, sugere-se que a coloração mais escura dos eletrodos das **FIGURAS 28 (E), 28 (F), 28 (I), 28 (J)** sejam em função da formação do polipirrol, tom que não aparece nas demais imagens (mais claras) e regiões mais esbranquiçadas das **FIGURAS 28 (G), 28 (H), 28 (I), 28 (J)** seja devido à presença do Nb_xO_y . Nas imagens de MET, o mesmo padrão pode ser verificado em formas de manchas mais escuras e/ou “nuvens” nas imagens das **FIGURAS 29 (D), 29 (E), 29 (F), 29 (J), 29 (K)** indicando a presença do polipirrol, as quais, não aparecem nas demais.

FIGURA 28: Imagens de MEV em (A – B) Matéria prima Nb_xO_y ; (C – D) Eletrodo com grafite; (E – F) Eletrodo com grafite e polipirrol; (G – H) Eletrodo com grafite e Nb_xO_y ; (I – J) Eletrodo com grafite, Nb_xO_y e polipirrol.



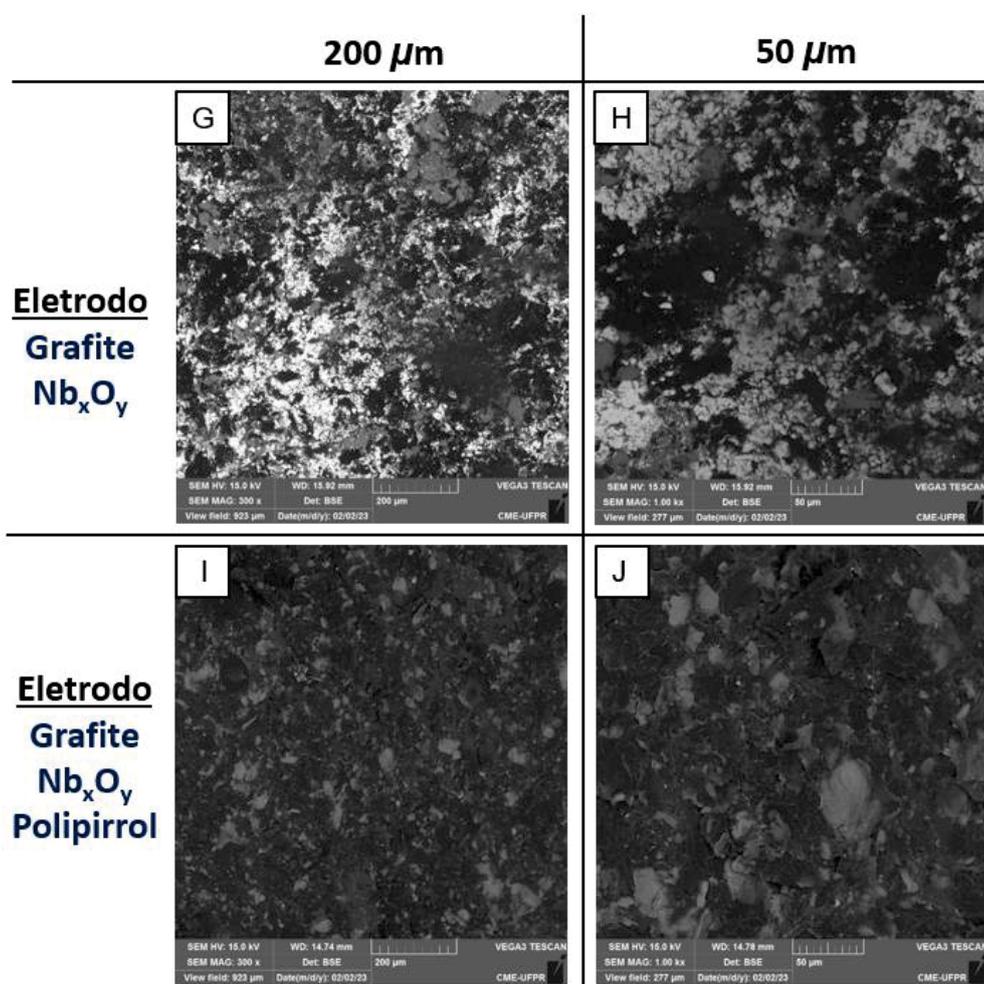
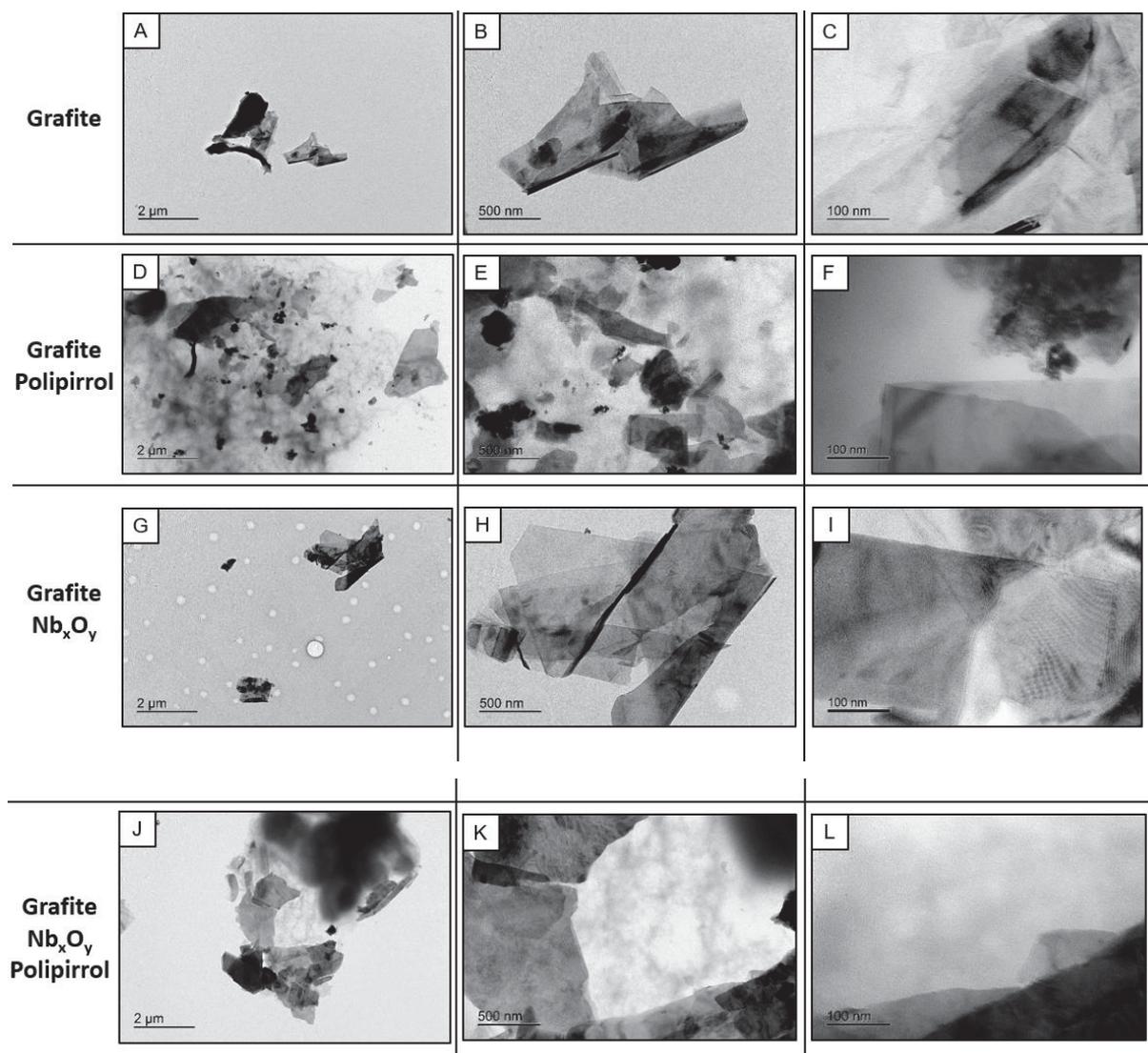


FIGURA 29: Imagens de MET em (A – C) Eletrodo com grafite (D – F) Eletrodo com grafite e polipirrol (G – I) Eletrodo com grafite e Nb_xO_y (J – L) Eletrodo com grafite, Nb_xO_y e polipirrol.

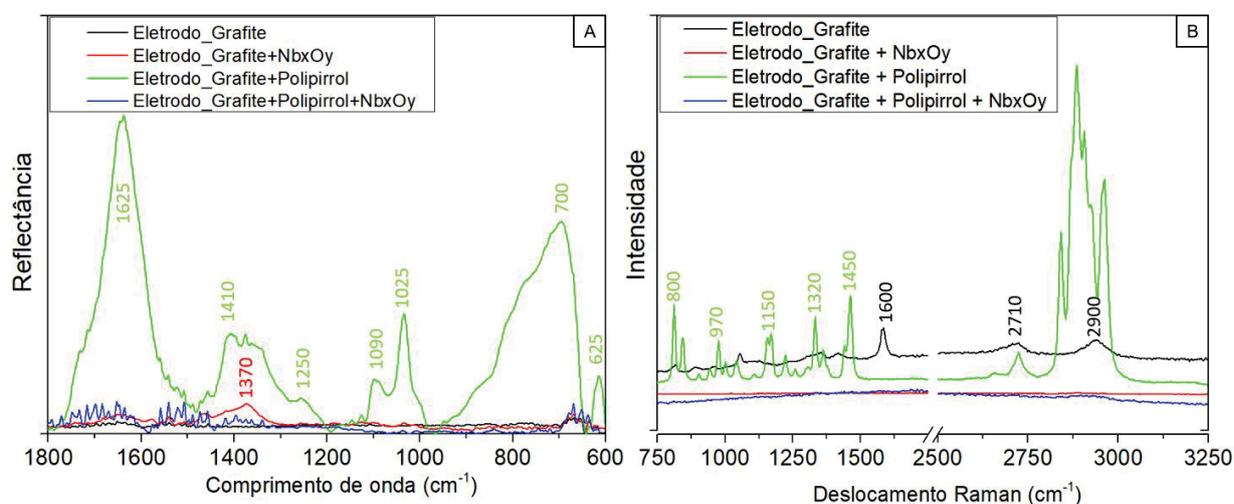


Os eletrodos também foram caracterizados através das espectroscopias do infravermelho (FTIR) em modo de reflexão total atenuada (ATR) e Raman com laser de 532 nm, onde os espectros são encontrados na **FIGURA 30**. No espectro do FTIR-ATR [**FIGURA 30 (A)**], no eletrodo de grafite (espectro preto) bandas não foram identificadas. No eletrodo de grafite e Nb_xO_y (espectro vermelho) foi identificada banda em 1370 cm^{-1} , a qual, sugere-se que seja relacionada ao estiramento simétrico do Nb-O [123]. No eletrodo de grafite e polipirrol (espectro verde), foram identificadas bandas características do polipirrol sugerindo que em 1625 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} , bandas atribuídas aos modos de vibração antissimétrico (C-N) e simétrico (C-C) dos anéis de

pirrol, respectivamente [124, 125], já as bandas em 1250, 1090 e 1025 cm^{-1} podem ser associadas às vibrações das ligações ($=\text{C-H}$) dentro e fora do plano e da ligação (C-C) no plano, respectivamente [124, 125], e as bandas em 700 e 625 cm^{-1} , atribuídas a deformação fora do plano da ligação C-H no anel do pirrol.⁴¹ No eletrodo de grafite, polipirrol e Nb_xO_y (espectro azul) pode-se observar um espectro bastante ruidoso e bandas não foram identificadas de maneira clara.

Nos espectros Raman **FIGURA 30 (B)**, não foi possível identificar bandas nos eletrodos contendo Nb_xO_y em sua composição. No eletrodo de grafite (espectro preto), é possível identificar as bandas em 2900, 2710 e 1600 cm^{-1} características das ligações de carbono $\nu_{(\text{C-C})}$ e $\nu_{(\text{C=C})}$. No eletrodo com grafite e polipirrol (espectro verde), sugere-se que as bandas na região de 2700 até 3000 cm^{-1} sejam provenientes também das vibrações ligações $\nu_{(\text{C-C})}$ e $\nu_{(\text{C=C})}$ contidas tanto no grafite quanto em polipirrol, já as bandas em 1450, 1320 e 1150 cm^{-1} sugere-se que sejam relacionadas ao modo de vibração das ligações $\nu_{(\text{C=C})}$ dentro do anel, $\nu_{(\text{C-C})}$ e $\nu_{(\text{C-N})}$, respectivamente, e as bandas 970 e 800 cm^{-1} devido a vibração do anel do pirrol em si e a vibração dentro e fora do plano da ligação $\delta_{\text{C-H}}$ [126]. Quando comparado os espectros dos eletrodos de grafite com polipirrol e grafite com Nb_xO_y em relação ao eletrodo de grafite, polipirrol e Nb_xO_y , pode-se observar ausência da detecção clara de bandas referente a vibrações moleculares. Isso é observado tanto nos espectros de FTIR-ATR quanto nos espectros de Raman e é um comportamento não esperado, sugerindo que algum efeito físico desconhecido (talvez diferença de espessura dos materiais prensados sob malha de aço dentre os eletrodos) impede a detecção por essas técnicas nesses eletrodos através da diferença no momento dipolo (mecanismo de detecção no FTIR) ou espalhamento inelástico de fótons incidentes nessa amostra (mecanismo de detecção no Raman).

FIGURA 30: Caracterização eletrodos através das espectroscopias do infravermelho (FTIR) em modo de reflexão total atenuada (ATR) (A) e Raman com laser de 532 nm (B).



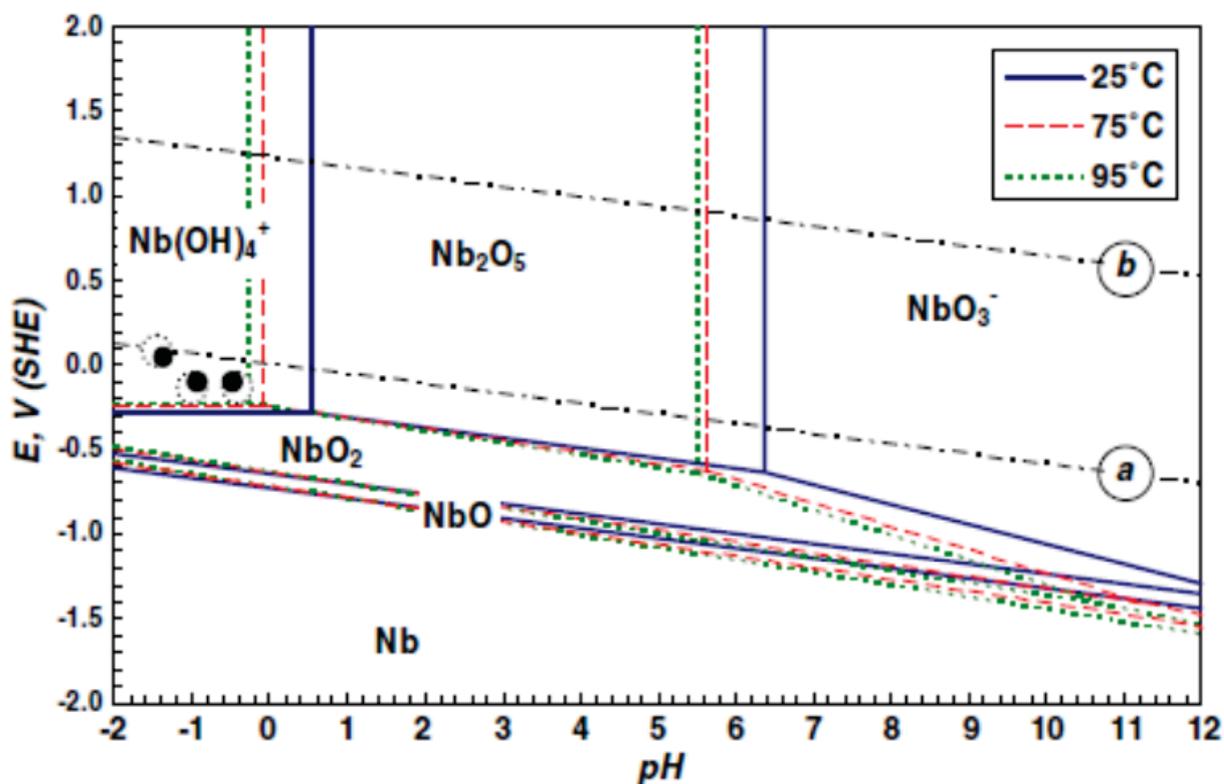
As caracterizações eletroquímicas via voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de varredura ($5 \sim 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) e curvas galvanostáticas de carga e descarga (GCD) em diferentes densidades correntes aplicadas ($0,1 \sim 1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) dos eletrodos foram realizadas tanto em eletrólito aquoso Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ quanto em hidrogel de alginato reticulado com CaCl_2 e HNO_3 . Afim de investigar a possível interação e estabilização dos materiais eletroativos em contato com o hidrogel de alginato ao longo do tempo, avaliando respectiva da performance eletroquímica, tais caracterizações foram realizadas em intervalos de a cada 2 dias durante 7 dias após a montagem do dispositivo do eletrodo em contato com o hidrogel, conforme **FIGURA 26**. Os valores de capacitância específica e queda ôhmica dos diferentes eletrodos foram obtidos através dos dados de GCD em relação as densidades de corrente aplicadas e os resultados detalhados de todas as caracterizações eletroquímicas citadas, analisando individualmente em cada configuração de eletrodo, são encontrados nos **APÊNDICES VI** (eletrodo de grafite), **VII** (eletrodo de grafite e polipirrol), **VIII** (eletrodo de grafite e Nb_xO_y) e **IX** (eletrodo de grafite, polipirrol e Nb_xO_y).

Em todas as configurações caracterizadas em hidrogel, independentemente da composição do eletrodo previamente descritos, não foram identificadas diferenças significativas ao longo dos 7 dias (valores de média e desvios padrões sobrepostos das caracterizações realizadas). Não houve alteração significativa do comportamento dos eletrodos de acordo com VCs, GCDs, valores de capacitância específica e queda

ômica obtidos entre o 1º, 3º, 5º e o 7º dia dos materiais em contato, sugerindo que não há ocorrência de efeito de percolação ou reação do hidrogel na interface com os materiais eletroativos do eletrodo. Essa confirmação é realizada com base nos resultados dos eletrodos caracterizados em hidrogel encontrados nas indicações (E), (F), (G), (H) dos respectivos **APÊNDICES VI, VII, VIII e IX**.

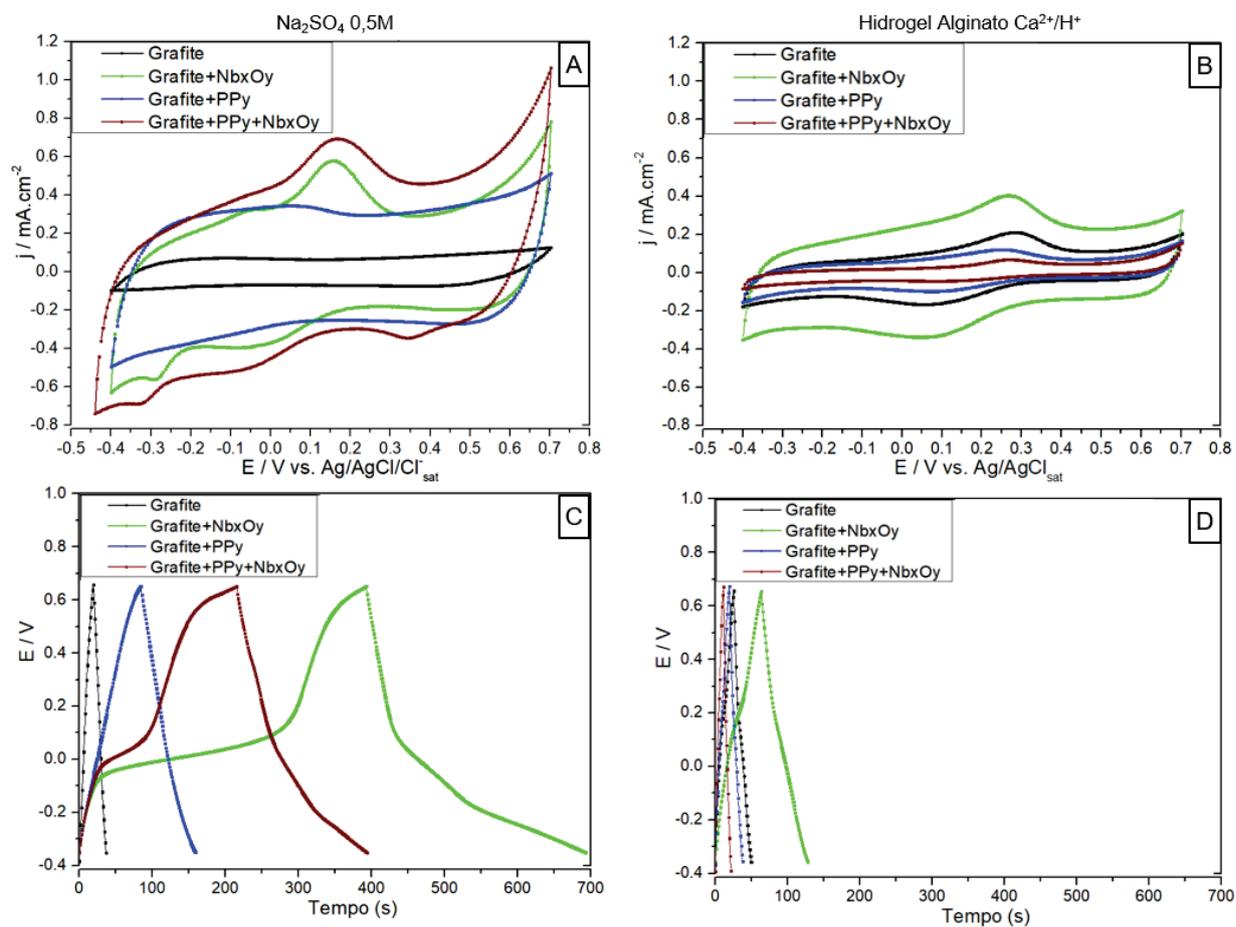
As possíveis reações de óxidos de nióbio ou niobatos em função do pH e potencial elétrico aplicado em solução aquosa, podem ser elucidadas pelo através do diagrama de fases termodinâmico de Pourbaix, o qual é apresentado para o sistema Nb-H₂O na **FIGURA 31** [128]. As linhas são consideradas “fronteiras” que delimitam as regiões de estabilidade da espécie envolvida e podem prover uma estimativa de potenciais reações redox envolvendo esse material, as quais, serão discutidas na explicação das caracterizações eletroquímicas dos eletrodos contendo óxidos de nióbio ou niobatos em sua composição. Dessa forma, considerando temperatura ambiente de aproximadamente 25°C, janela de potencial empregada nos experimentos em eletrólito aquoso [de -0,4V a +0,7V vs Ag/AgCl_(sat)] e faixa pH neutro ou levemente ácido (NaSO₄ 0,5M utilizando água desligada), as fases termodinâmicas mais prováveis de óxidos de nióbio presentes no sistema em estudo são Nb₂O₅, Nb₂O e NbO₃⁻.

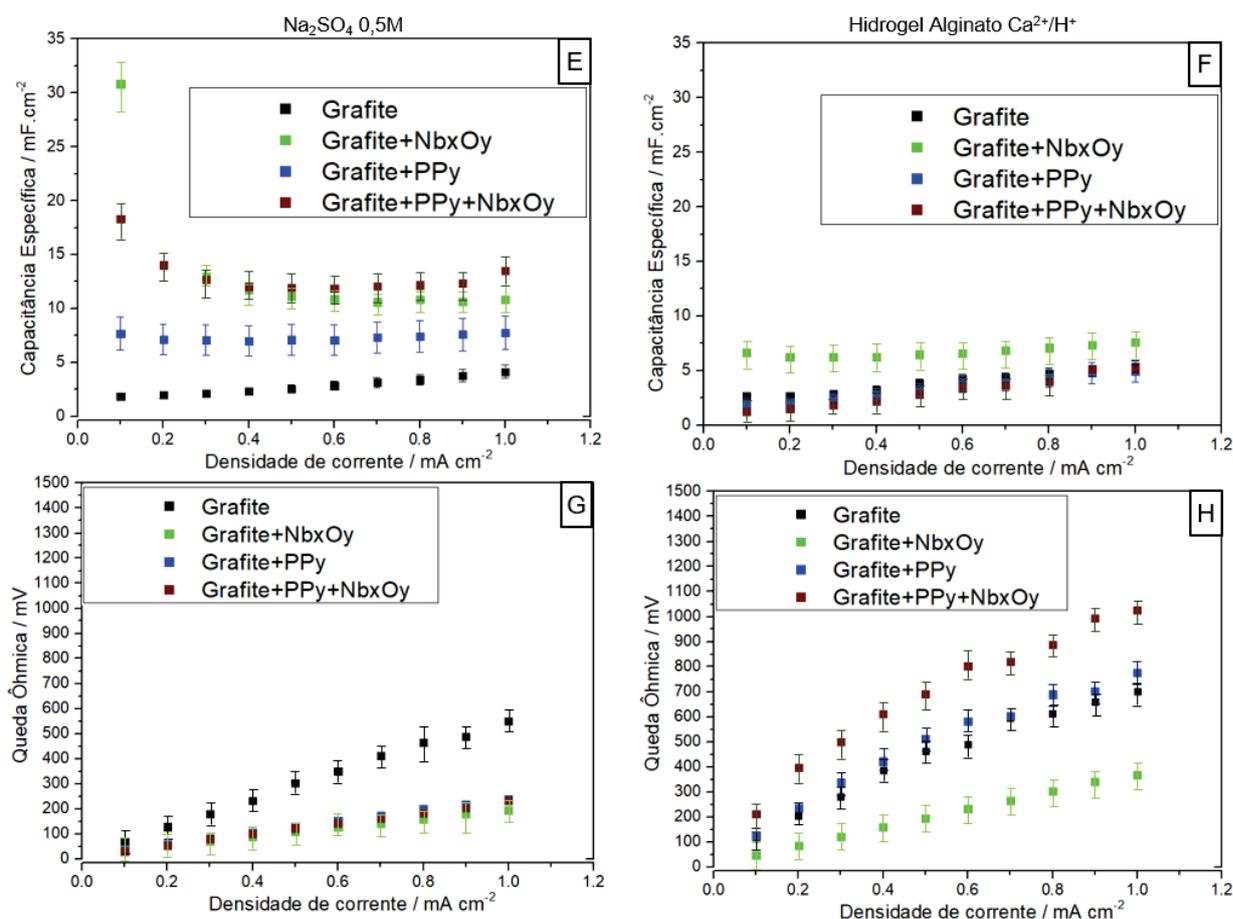
Figura 31: Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H₂O a 25°C, 75°C e 95°C. Retirado de Asselin e colaboradores [128].



A **FIGURA 32** elucida o comparativo da performance eletroquímica entre as diferentes configurações de eletrodos e meios eletrolíticos nas caracterizações por voltametrias cíclicas a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ [**FIGURA 32 (A) e (B)**], curvas galvanostáticas a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [**FIGURA 32 (C) e (D)**], obtenção das capacitâncias específicas [**FIGURA 32 (E) e (F)**] e quedas ôhmicas [**FIGURA 32 (G) e (H)**] em função das densidades de corrente para os eletrodos caracterizados em Na_2SO_4 0,5M e em hidrogel, respectivamente. Nas caracterizações em hidrogel, são apresentados os dados dos eletrodos caracterizados no 7º dia em contato com esse meio eletrolítico.

FIGURA 32: Principais resultados da caracterização eletroquímica entre eletrodos de grafite (**preto**); grafite e polipirrol (**azul**); grafite e Nb_xO_y (**verde**); e grafite, polipirrol e Nb_xO_y (**marron**) em Na_2SO_4 0,5M e em hidrogel de alginato reticulado com CaCl_2 e HNO_3 . (A) Voltametria cíclica a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em Na_2SO_4 0,5M. (B) Voltametria cíclica a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em hidrogel. (C) Curva galvanostática de carga e descarga a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em Na_2SO_4 0,5M. (D) Curva galvanostática de carga e descarga a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em hidrogel. (E) Capacitâncias específicas em Na_2SO_4 0,5M. (F) Capacitâncias específicas em hidrogel. (G) Quedas ôhmicas em hidrogel.

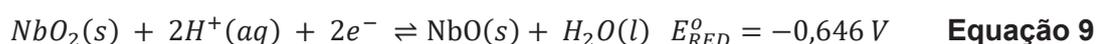
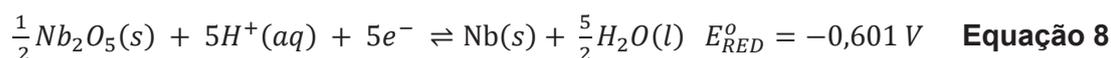
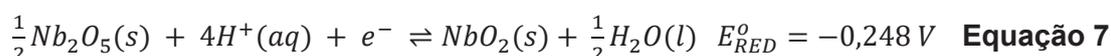




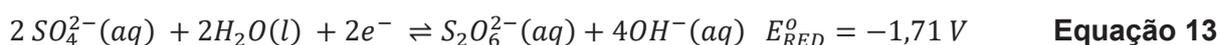
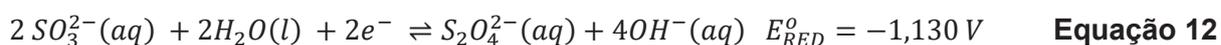
Na **FIGURA 32 (A)** são apresentadas as caracterizações dos eletrodos por voltametria cíclica a 50mV s^{-1} em Na_2SO_4 0,5M. Como esperado, no eletrodo de grafite é observado comportamento de um EDLC, próximo a um voltamograma de formato retangular, ausência de picos redox eletrodo evidenciando apenas acúmulo de cargas na interface do eletrodo / eletrólito e obtenção de corrente capacitiva. Já o eletrodo de grafite e polipirrol, apresentou comportamento clássico de um material pseudocapacitivo, com aumento significativo no sinal de corrente em relação ao eletrodo apenas com grafite, devido a contribuição do polímero com aumento da área eletroativa e reações redox rápidas ao longo da cadeia polimérica, sem a identificação de picos redox bem definidos. Ambos os eletrodos em presença de Nb_xO_y tiveram suas VCs picos bem definidos nos potenciais aproximadamente em +0,20V, -0,05V e -0,35 V, evidenciando reações redox com limitação cinética (mais lentas) dependentes de mecanismos de transporte de íons do bulk do eletrólito até superfície do eletrodo. Em adicional, também é observado deslocamento desses picos em diferentes velocidades de varredura nesses eletrodos, sugerindo que as reações redox existentes têm

comportamento quase-reversíveis [APÊNDICES VIII-(A) e IX-(A)]. Dessa forma sugere-se que os picos redox descritos sejam referentes a reações redox na interface eletrodo/eletrólito envolvendo óxidos de nióbio presentes na superfície do eletrodo e íons sulfato presentes no eletrólito, as quais, são descritas abaixo utilizando como referência os potenciais padrão de redução a 25°C (utilizando eletrodo de hidrogênio como referência) de substâncias químicas em meio aquoso [129, 130]. Por fim, o eletrodo de grafite com polirrol e Nb_xO_y apresentou o maior sinal de corrente, uma vez que possui os efeitos combinados descritos do eletrodo grafite e polipirrol “somados” com o eletrodo de grafite e Nb_xO_y .

Possíveis Semireações com óxidos de nióbio Nb_xO_y :



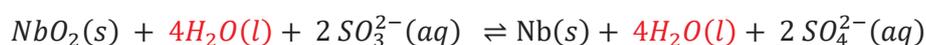
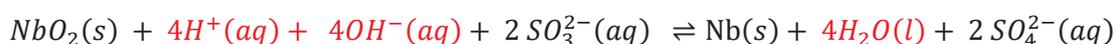
Possíveis Semireações com íons sulfato:

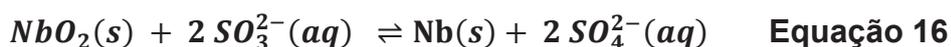


Considerando como exemplo que as semireações das equações 10 e 11 (em azul), onde a equação 10 é o cátodo pois possui maior valor de potencial padrão de redução a 25°C $[(E_{Red}^o)_{eq.10} - 0,690V > (E_{Red}^o)_{eq.11} - 0,936V]$, dessa forma, invertendo a equação 11 e multiplicando-a por 2 para igualar quantidade de elétrons das semireações:



Dessa forma, obtém-se a reação redox global proposta na **Equação 16**, após etapas de simplificações moléculas água, onde: $4H_2O(l) \rightleftharpoons 4H^+(aq) + 4OH^-(aq)$





A estimativa do potencial padrão da célula considerando as respectivas semireações entre óxidos de nióbio Nb_xO_y e íons sulfato em meio aquoso é calculado abaixo, desconsiderando do cálculo efeito da atividade ou concentração dos íons no sistema e realizando correção do potencial padrão das células pelo eletrodo de hidrogênio em relação ao eletrodo referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ (utilizado nas caracterizações em eletrólito aquoso, deslocamento +0,222V em relação ao eletrodo de hidrogênio). O valor estimado de 0,022 V, é próximo dos potenciais de +0,20V, -0,05V e -0,35 V aos picos redox encontrados na voltametria cíclica dos eletrodos em presença de Nb_xO_y , sugerindo que essas reações estejam ocorrendo conforme varredura do potencial nesse sistema.

$$E_{\text{célula}}^{\circ} \cong E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ânodo}}^{\circ}$$

$$E_{\text{célula}}^{\circ} \cong -0,690 \text{ V} - (-0,936 \text{ V})$$

$$E_{\text{célula}}^{\circ} \cong 0,246 \text{ (considerando eletrodo ref de hidrogênio)}$$

$$E_{\text{célula}}^{\circ} \cong 0,246 - 0,222 \text{ V [correção deslocamento eletrodo ref H}_2 \text{ vs ref Ag/AgCl}_{(\text{sat})}]$$

$$E_{\text{célula}}^{\circ} \cong 0,022 \text{ (ref Ag/AgCl}_{(\text{sat})}) \quad \text{Equação 17}$$

Na **FIGURA 32 (C)** é apresentada as caracterizações dos eletrodos por GCD a $0,1 \text{ mA cm}^{-1}$ em Na_2SO_4 0,5M, os quais, comportamentos dos eletrodos corroboram para os mecanismos descritos na discussão do parágrafo anterior. Vale destacar aqui para o eletrodo de grafite e Nb_xO_y o alongamento da curva de carga (entre 40 e 300 segundos, aproximadamente), onde sugere-se que a cinética é limitada pelo transporte de íons sulfato até a superfície do eletrodo para ocorrência das possíveis reações redox descritas acima. O mesmo comportamento ocorre no eletrodo de grafite, polipirrol e Nb_xO_y , porém de forma menos significativa (apenas entre 40 e 100 segundos, aproximadamente), uma vez que em presença do polímero é facilitada a transferência de cargas na superfície do eletrodo, sugerida pelo aumento da área eletroativa do eletrodo. É observado também um alongamento da etapa de descarga desses eletrodos em comparação aos eletrodos apenas com grafite ou grafite e polipirrol, onde nos últimos, são mais significativos os comportamentos capacitivos de armazenamento de energia e/ou reações redox rápidas e reversíveis nas cadeias poliméricas do polipirrol. Entretanto o alongamento da etapa de carregamento e

descarga não são “simétricas” para os eletrodos em presença de Nb_xO_y , resultado que é indesejado em dispositivos de armazenamento de energia, nesse caso, carregando tipo bateria (mais demorado) e descarregando como um supercapacitor (mais rápido).

Na **FIGURA 32 (B)** é apresentada as caracterizações dos eletrodos por voltametria cíclica a 50mV s^{-1} em hidrogel de alginato reticulado com CaCl_2 e HNO_3 . Independente da configuração do eletrodo, é observado o mesmo perfil da voltametria cíclica com pico redox aproximadamente em $+0,3\text{V}$ e $+0,1\text{V}$. Nesse meio eletrolítico, não há presença de íons sulfato, desse modo as possíveis reações redox previamente descritas nessa seção, não são aplicáveis nesse meio eletrolítico. Para justificar os picos identificados, sugere-se que esteja ocorrendo a reação redox dos íons nitrato (proveniente do HNO_3) com oxigênio (proveniente do ar atmosférico ou matriz do hidrogel), onde em meio ácido ocorre a difusão de íons oxônio (sugere-se H_3O^+), **Equação 5**, conforme descrito na seção 4.1 [49]. A magnitude do sinal de corrente das VCs de todos os eletrodos em comparação ao meio aquoso com Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ [**FIGURA 32 (A)**] é menor que seu respectivo eletrodo caracterizado em hidrogel, uma vez que a condutividade do hidrogel também é menor e a troca iônica na interface eletrodo/eletrolito é reduzida, onde a condutividade do hidrogel é $11,95 \pm 0,95 \text{ mS cm}^{-1}$ a 20°C quando que em sulfato de sódio $0,5 \text{ M}$ a condutividade é aproximadamente $65 \pm 5 \text{ mS cm}^{-1}$ a 20°C . Além disso, eletrodos em presença de polipirrol nesse caso obtiveram uma redução do sinal de corrente em comparação com eletrodos na ausência do polímero (por exemplo, eletrodo apenas com grafite e eletrodo com grafite mais polipirrol), sugere-se que esse comportamento seja devido a interação de íons nitrato com as cadeias poliméricas do polipirrol (onde possui nitrogênio em suas cadeias poliméricas), e dessa forma, reduzindo a quantidade de íons nitrato que participam da reação redox com oxigênio, ambos os processos acontecendo paralelamente. Em adicional, sugere-se que o eletrodo de grafite com Nb_xO_y obteve maior sinal de corrente que os demais, pelo efeito combinado entre esses dois materiais, aumentando a área superficial eletroativa do eletrodo. Mecanismos esses, que podem ser também observados nas curvas de GCD no hidrogel na **FIGURA 32 (D)**, onde todas as curvas apresentaram o mesmo perfil, independentemente da composição do eletrodo.

Na **FIGURA 32 (E)** são apresentados os resultados de capacitância específica em Na_2SO_4 0,5M. Os eletrodos de grafite com Nb_xO_y e grafite com polipirrol e Nb_xO_y obtiveram os maiores valores de capacitância, sugerindo que as reações redox propostas dos óxidos de nióbio com íons sulfato possuem contribuição mais significativa do que a presença do polímero nos eletrodos. O eletrodo de grafite obteve o menor valor, visto que sua contribuição é apenas capacitiva e o eletrodo de grafite com polipirrol valor intermediário dentre os demais, mediante a contribuição do polímero no aumento da área eletroativa do eletrodo. Na **FIGURA 32 (G)**, são apresentados os resultados de queda ôhmica em Na_2SO_4 0,5M. Pode-se observar que os eletrodos obtiveram valores de média e desvio padrão no mesmo nível de queda ôhmica em função das densidades de corrente, com exceção do eletrodo apenas com grafite, o qual apresentou maiores valores que os demais com o aumento da densidade de corrente.

Na **Figura 32 (F)** e **FIGURA 32 (H)**, são apresentados os resultados de capacitância específica e queda ôhmica, respectivamente, em hidrogel. Aqui o maior valor de capacitância e menor valor de queda ôhmica foi obtido no eletrodo de grafite com Nb_xO_y , ao contrário dos eletrodos em presença do polipirrol, onde obtiveram menores valores de capacitância específica e maior nível de queda ôhmica. Esses resultados sugerem, mais uma vez, que estejam ocorrendo interações dos íons nitrato com a cadeia polimérica do polipirrol, e conseqüentemente, reduzindo o armazenamento de energia nesse meio eletrolítico.

Os resultados apresentando e discutidos nessa seção evidenciam uma boa agregação entre polipirrol e Nb_xO_y através da metodologia simples fabricação dos eletrodos. A estratégia de adicionar grafite à composição dos eletrodos garantiu boa estabilidade, integridade, coesão, flexibilidade, além de um excelente contato elétrico com a prensagem dos materiais eletroativos descritos sob malha de aço.

4.2.3 Definição da síntese com melhor agregação entre polímeros condutores e Nb_xO_y de modo a viabilizar fabricação de eletrodos para *scale-up* de supercapacitores

Foram estudadas 4 diferentes sínteses entre polímeros condutores e Nb_xO_y afim de obter uma configuração de eletrodo de acordo com o objetivo desse projeto de pesquisa, ou seja, método simples, baixo custo, propriedades eletroquímicas que caracterizam um supercapacitor e com poucas etapas de fabricação para facilitar *scale-up*. As sínteses entre PEDOT com Nb_xO_y não se mostraram efetivas nesses critérios, seja pela dificuldade de nivelamento de tamanho das partículas entre os materiais pelo método de agregação do Nb_xO_y através de “*dip coating*” ao PEDOT previamente eletropolimerizado [APÊNDICE II], ou pelo alto tempo de agitação com ciclos de ultrassom (aproximadamente 7 dias) necessários para dispersar o monômero EDOT em PSS⁻ e Nb_xO_y previamente dispersos em água destilada, apesar da boa agregação dos materiais após a eletropolimerização [APÊNDICE III]. Partiu-se então para a estratégia de realizar síntese química do polipirrol com Nb_xO_y (seção 4.2.1), mostrando boa agregação entre as substâncias, entretanto a perda de integridade e coesão dos eletrodos fabricados, somado com a dificuldade de garantir um bom contato elétrico entre malha de aço e material eletroativo, fez com os eletrodos não tivessem estabilidade e esse método também fosse abortado.

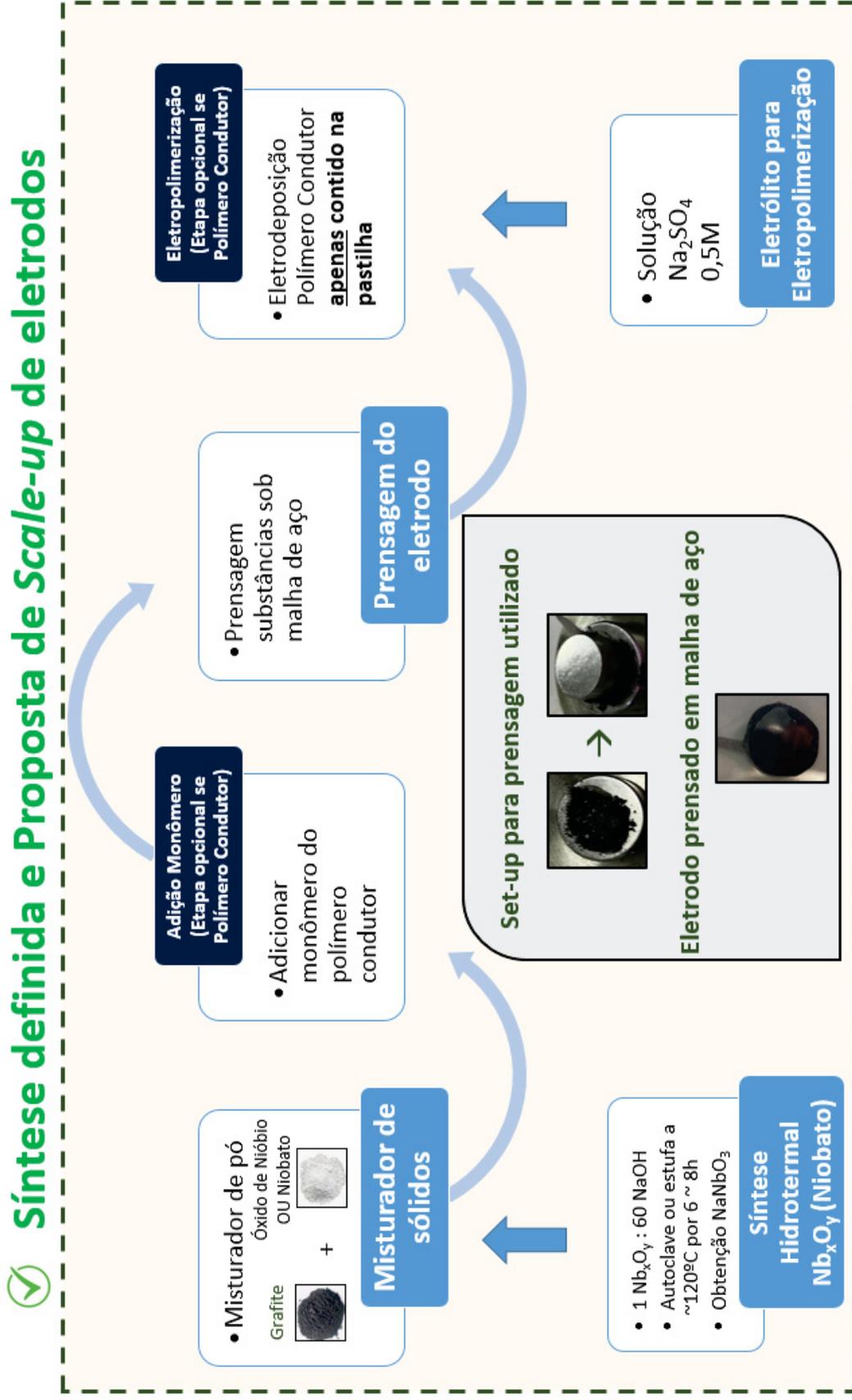
Desse modo, a robustez da fabricação dos eletrodos só foi obtida com a estratégia de adicionar grafite à composição, juntamente com polipirrol e Nb_xO_y , garantindo boa estabilidade, integridade, coesão e contato elétrico satisfatório. A síntese realizada através da prensagem dos materiais eletroativos descritos sob malha de aço (seção 4.2.2), se mostrou efetiva e alinhada com a objetivo dessa pesquisa de viabilizar futuro *scale-up*, portanto foi escolhida como melhor síntese de agregação entre o polímero condutor polipirrol e Nb_xO_y .

Portanto, dentre todas as sínteses apresentadas, com foco em se obter um uma síntese simples, com materiais sustentáveis e de fácil implementação em um possível processo industrial de implementação da fabricação de eletrodos para supercapacitores baseados em grafite, óxidos de nióbio ou niobatos e como opcional adicionar polímeros condutores (como por exemplo, polipirrol estudado nesse

trabalho), é apresentado na **FIGURA 33** a síntese definida e a proposta de scale-up de eletrodos prensados sob malha de aço para fabricação de supercapacitores. As etapas fixas de fabricação consistem em um processo de misturador de sólidos e prensagem desses sólidos sob malha de aço (coletor de corrente). No caso de eletrodos com polímero condutor, o monômero é adicionado juntamente no misturador e a eletropolimerização é realizada na própria pastilha / eletrodo em Na_2SO_4 0,5 M a 1,5 V e 2 min. É possível o uso de diferentes formas de óxidos de nióbio ou niobatos através de processo de síntese hidrotermal antes da etapa do misturador de sólidos.

Com base na síntese definida para simples *scale-up* de eletrodos, é apresentado na próxima seção o estudo da influência de síntese hidrotermal para mitigar o polimorfismo existente na matéria prima de Nb_xO_y , padronizando a composição dos eletrodos com niobatos de sódio (NaNbO_3) e avaliando a influência dessa alteração na matéria prima na performance eletroquímica dos eletrodos prensados tanto em eletrólito aquoso (Na_2SO_4 0,5M) quanto em hidrogel.

Figura 33: Síntese definida e proposta de Scale-up de eletrodos de supercapacitores baseados em Grafite, óxidos de nióbio ou niobatos (ex.: NaNbO_3) e polímeros condutores (ex.: Polipirrol).



4.3 INFLUÊNCIA DE SÍNTESE HIDROTHERMAL NA MATÉRIA PRIMA Nb_xO_y E FABRICAÇÃO ELETRODOS COM NIOBATO DE SÓDIO

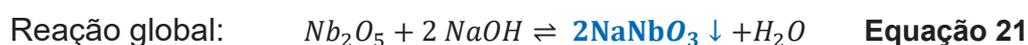
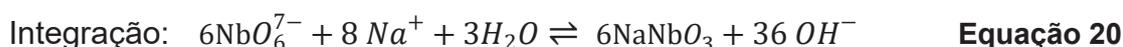
Nas caracterizações eletroquímicas dos eletrodos com grafite prensados em presença de Nb_xO_y (seção 4.2.2), foram observados comportamentos de pseudocapacitância com reações redox não reversíveis nas voltametrias cíclicas **[FIGURA 32 (A)]** e alongamento da etapa de carregamento e descarga não “simétricas” nas curvas galvanostáticas de carga e descarga **[FIGURA 32 (C)]**, carregando tipo bateria (mais demorado) e descarregando como um supercapacitor (mais rápido). Tais características são indesejadas para a utilização em supercapacitores de alta performance. Portanto, nessa seção é sugerida síntese hidrotermal simples e de baixa temperatura da matéria prima Nb_xO_y , visando obter niobato de sódio e investigar influência das propriedades do material para o uso em supercapacitores.

4.3.1 Síntese e caracterização $NaNbO_3$

Niobato de sódio é um material cerâmico, não tóxico, possui propriedades antiferromagnéticas, piezoelétricas livre de chumbo, ópticas não lineares e fotorrefrativas, o que faz esse material de grande interesse em dispositivos microeletrônicos ou aplicações eletro-ópticas. [3, 74, 131 – 133]. Sua aplicação em capacitores eletroquímicos é ainda é pouco explorada na literatura, entretanto, esse material possui cristalografia bem definida, geralmente na forma ortorrômbica de fase tipo perovskita sob obtenção através de síntese hidrotérmica, podendo ser utilizado como base para mecanismo de intercalação de íons e aumentar densidade de energia em supercapacitores [84].

A síntese hidrotermal utilizando óxidos de nióbio como precursor, geralmente Nb_2O_5 , é amplamente utilizada para a obtenção de niobatos de sódio ($NaNbO_3$), uma vez que é uma síntese que utiliza um precursor em solução aquosa em presença de hidróxido (ex.: NaOH ou KOH) e é realizada relativamente em baixa temperatura (100 ~ 200°C) em autoclave (6h ~ 20 h), obtendo o material com estrutura cristalina ortorrômbica de fase tipo perovskita bem definida [3, 74, 131 – 133]. Goh e

colaboradores [133], propõem o mecanismo da síntese de KNbO_3 ou NaNbO_3 envolvendo as reações descritas abaixo utilizando Nb_2O_5 como precursor (exemplificadas na forma de obtenção de NaNbO_3). A reação da **Equação 19** é essencial, uma vez que a estrutura da perovskita é composta de NbO_6^{7-} que compartilha os cantos de octaedros enquanto o íon hexaniobato ($\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$) e a borda do octaedro da estrutura perovskita **[FIGURA 12 (F)]**.



Kohlenbach e colaboradores [134], estudaram a obtenção de NaNbO_3 através de síntese hidrotermal a 200°C por 20 horas em solução aquosa com NaOH avaliando o efeito do tamanho do cristalito com estrutura perovskita obtida a partir de diferentes polimorfos de pentóxidos de nióbio como precursores: Nb_2O_5 100% amorfo, T- Nb_2O_5 (100% fase ortorrômbica) e mistura com diferentes proporções entre fases monoclinica (H- Nb_2O_5), tetragonal (M- Nb_2O_5) e ortorrômbica (T- Nb_2O_5). Os autores observaram uma tendência de obtenção de maiores cristalitos quando utilizado a fase amorfa do Nb_2O_5 e/ou em presença de T- Nb_2O_5 , onde o tamanho médio do cristalito obtido foi em $50 \sim 100$ nm e concluem que íons de sódio são menores que esse tamanho médio, com uma rápida inserção na estrutura e a estabilizam imediatamente [134]. Zhang e colaboradores [133], também estudaram a obtenção NaNbO_3 através de síntese hidrotermal a 160°C por 6 horas em solução aquosa com NaOH , utilizando como precursor mistura de diferentes fases de Nb_2O_5 , obtendo forma ortorrômbica de fase tipo perovskita do niobato de sódio de espaçamento de 0,47 nm, 0,80 nm e 0,53 nm, respectivamente nos planos cristalográficos 011, 010 e 001 do material [133].

Dessa forma, a fim de estudar as propriedades dos eletrodos em presença de niobatos de sódio e utilizar esse material sintetizado para fabricação de eletrodos em supercapacitores (substituindo a matéria prima Nb_xO_y , utilizada nos experimentos da seção 4.2), foi realizado tratamento térmico na matéria prima Nb_xO_y , constituindo de uma mistura de óxidos de nióbio, como precursora em síntese hidrotermal com NaOH

a 120°C de 06h a 08h em autoclave, conforme proposto por Santos e colaboradores [74]. O uso de NaNbO_3 nos eletrodos visa aumentar a densidade de energia dos eletrodos através de mecanismo de intercalação de íons dentro da estrutura cristalina do material. Dentre várias sínteses hidrotermais de óxidos de nióbio disponíveis na literatura, essa é uma das sínteses mais simples, de baixa temperatura, sem o uso de substâncias químicas tóxicas ou nocivas ao meio ambiente e de fácil viabilização para futuro scale-up do eletrodo, o que vai de encontro com o objetivo desse trabalho.

Na **FIGURA 34** são apresentadas as caracterizações de difração de raios X [**FIGURA 34 (A)**] e espectroscopia Raman [**FIGURA 34 (B)**] da matéria prima Nb_xO_y utilizada como precursora para síntese hidrotermal de niobato de sódio, bem como nos experimentos da seção 4.2, e o material obtido após síntese hidrotermal para obtenção do NaNbO_3 . Na caracterização por difração de raios X [**FIGURA 34 (A)**], é observado padrão amorfo para a matéria prima Nb_xO_y , visto que foi obtido exatamente o mesmo perfil do difratograma que Kim e colaboradores [135] quando analisaram Nb_2O_5 amorfo desidratado. No difratograma após a síntese hidrotermal, é realmente constatado a presença de NaNbO_3 com padrão cristalográfico com estrutura cristalina ortorrômbica de fase tipo perovskita, de célula unitária $a = 5,51$, $b = 5,57$ e $c = 15,53$ conforme sugerido por tanto por Santos e colaboradores [74] quanto por a Kirana e colaboradores [131].

Na caracterização por espectroscopia Raman [**FIGURA 34 (B)**], o espectro preto é relacionado a matéria prima Nb_xO_y , cujo o espectro é exatamente o mesmo do trabalho de Jehng e colaboradores [136] quando caracterizaram $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com bandas evidentes em $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$, 650 cm^{-1} e entre $300 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$, relacionadas a vibrações moleculares sugerindo alongamento da ligação $\text{Nb}=\text{O}$ e o estiramento do $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ [136]. No espectro azul, é possível evidenciar a formação de NaNbO_3 após síntese hidrotermal [74, 132, 134, 136]. Zhang e colaboradores [132], reportam posições das bandas no Raman de NaNbO_3 onde o octaedro $[\text{NbO}_6]^{7-}$ modelos de vibração regulares relacionadas vibrações de estiramento e flexão do octaedro. Os autores sugerem que existem três bandas características no Raman para $[\text{NbO}_6]^{7-}$ octaédrico em cristais de NaNbO_3 e uma célula unitária de NaNbO_3 contém dez $[\text{NbO}_6]^{7-}$ octaédricos. Na^+ combina-se com O^{2-} formando ligações químicas em uma célula unitária de NaNbO_3 , o que também tem efeito na distorção de $[\text{NbO}_6]^{7-}$

octaédrico. As ligações Na-O também podem perturbar orbitais moleculares degenerados. A distorção de $[\text{NbO}_6]^{7-}$ torna as bandas características mais amplas e evidentes. Sugere-se que as bandas aproximadamente em 220 cm^{-1} correspondem ao modo de vibração de flexão via deformação da ligação Nb-O-Nb e a banda em 880 cm^{-1} referente a vibração de alongamento curto de Nb=O. As regiões das bandas características encontradas, são $100 \sim 185 \text{ cm}^{-1}$, $200 \sim 280 \text{ cm}^{-1}$, $560 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ e 880 cm^{-1} . Sugere-se que a banda em $100 \sim 185 \text{ cm}^{-1}$ resulta da polarização do modo de vibração da rede $[\text{NbO}_6]^{7-}$ octaédrico, já banda $200 \sim 280 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao modo degenerado tripartido, onde os picos são picos de vibração de estiramento simétrico da ligação Nb-O na unidade octaédrica $[\text{NbO}_6]^{7-}$ e a banda entre $560 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo duplo degenerado, e os picos também são os picos de vibração de alongamento simétrico da ligação Nb-O [132, 134, 136].

Por fim, na **FIGURA 35** é apresentada imagens de MEV e MET comparando a matéria prima Nb_xO_y amorfo com o NaNbO_3 obtido após síntese hidrotermal. Fica evidente a formação cristalina de estrutura ortorrômbica do niobato de sódio obtido.

Figura 34: Caracterização da matéria prima Nb_xO_y e niobato de sódio após síntese hidrotermal via (A) Difração de raios X e (B) Espectroscopia Raman.

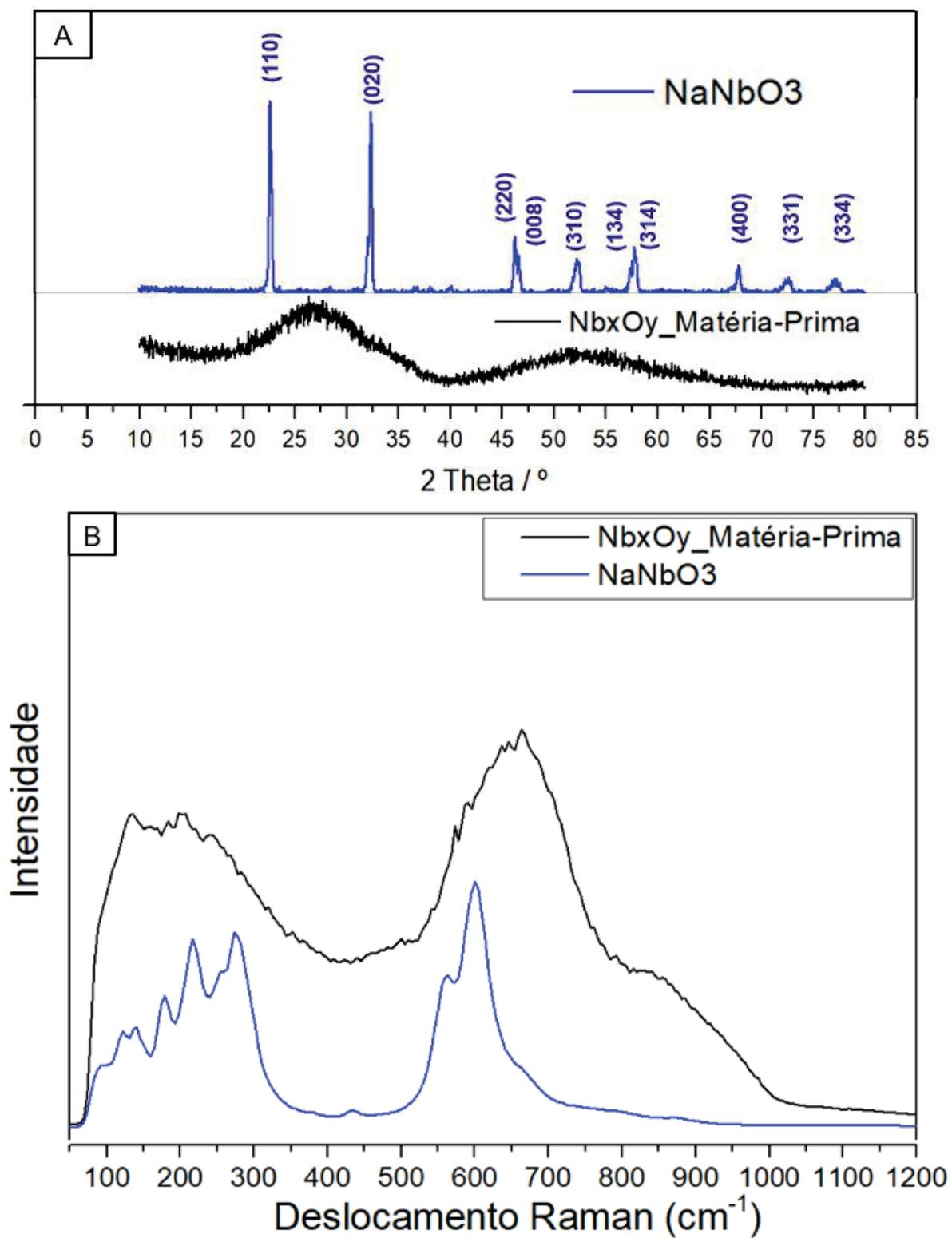
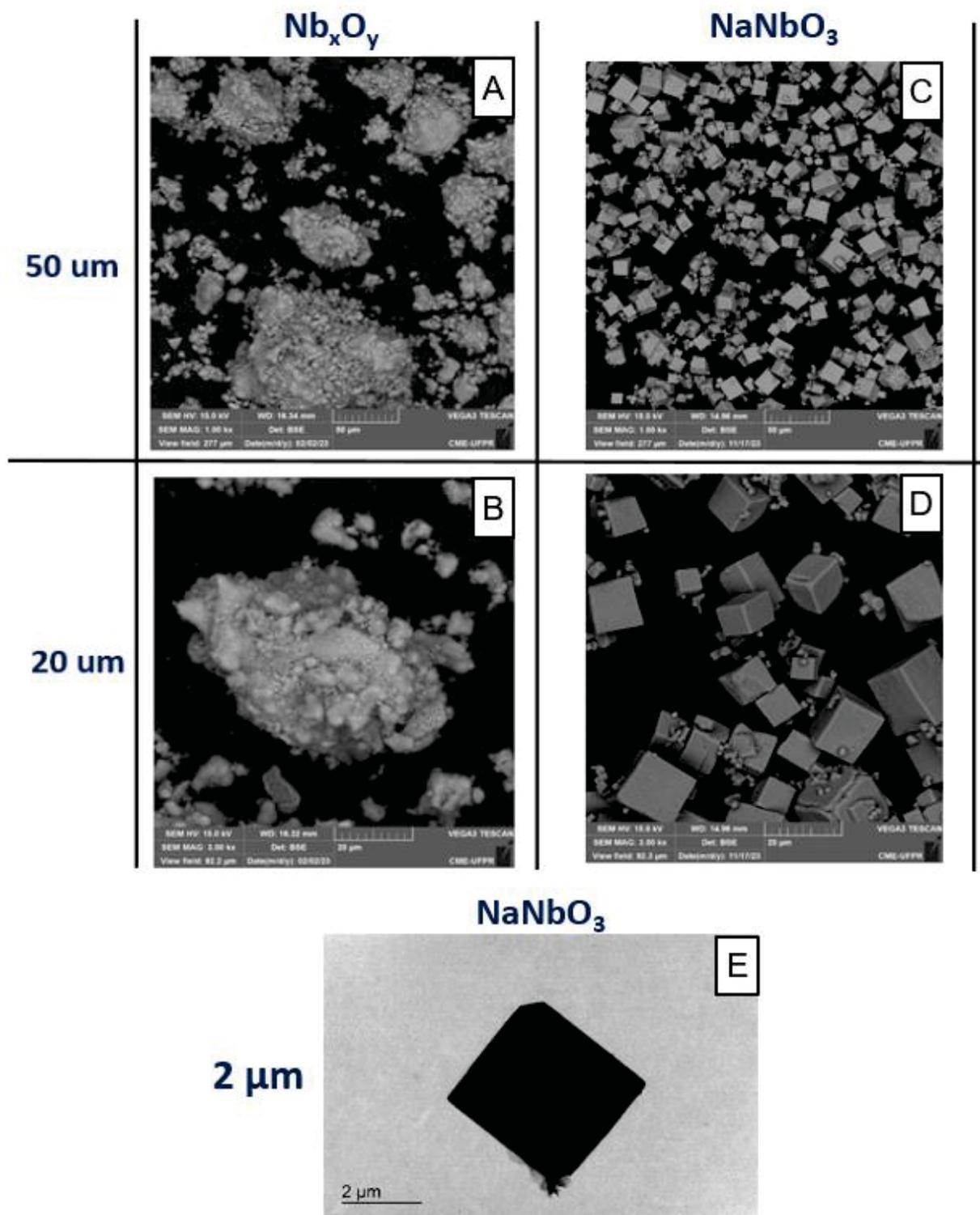


Figura 35: Imagens de MEV da matéria prima Nb_xO_y (A e B); MEV (C e D) e MET (E) do niobato de sódio após síntese hidrotermal.



4.3.2 Fabricação e caracterização dos eletrodos com Grafite, Polipirrol e Niobato de sódio (NaNbO_3) em malha de aço

A fabricação de eletrodos fabricados com niobato de sódio foi realizada pelo método de prensagem em malha de aço, exatamente da mesma forma que os eletrodos com Nb_xO_y . Ao invés de se utilizar a matéria prima Nb_xO_y , foi utilizado o niobato de sódio (NaNbO_3) sintetizado previamente e utilizado composições dos eletrodos conforme previamente descrito na **TABELA 2** e na seção 3.4.5. Os dados apresentados nessa seção compararam os resultados das caracterizações entre os eletrodos de grafite; grafite e polipirrol; grafite e niobato de sódio; grafite, polipirrol e niobato de sódio.

As imagens de MEV [**FIGURA 36**] e MET [**FIGURA 37**] evidenciam a morfologia dos eletrodos após a fabricação e também pode-se observar uma boa agregação entre os materiais eletroativos (grafite, polipirrol e NaNbO_3). Nas imagens de MEV [**FIGURA 36**], sugere-se que a região de coloração mais escura das imagens seja referente a presença de carbono proveniente do grafite, regiões acinzentadas sejam folhas de grafite em presença de oxigênio e/ou presença do polipirrol e regiões mais esbranquiçadas em formatos de “quadrados ou cubos” sejam referentes a presença do niobato de sódio, uma vez que foi identificado nióbio, sódio e oxigênio no mapeamento EDS realizado nesses eletrodos [**APÊNDICE X**]. Nas imagens de MET [**FIGURA 36**], é observado folhas de grafite em todas as imagens, uma vez que todos os eletrodos possuem grafite em sua composição, manchas mais escuras e/ou “nuvens” nas imagens das **FIGURAS 37 (E), 36 (F), 36 (K) e 36(L)** sugere-se a presença do polipirrol e observado padrão de difração na imagem da **FIGURA 37 (I)**, devido à presença do niobato de sódio (NaNbO_3) na composição.

Figura 36: Imagens de MEV dos eletrodos de grafite (A e B); grafite e polipirrol (C e D); grafite e NaNbO_3 (E e F); Grafite, polipirrol e NaNbO_3 (G e H).

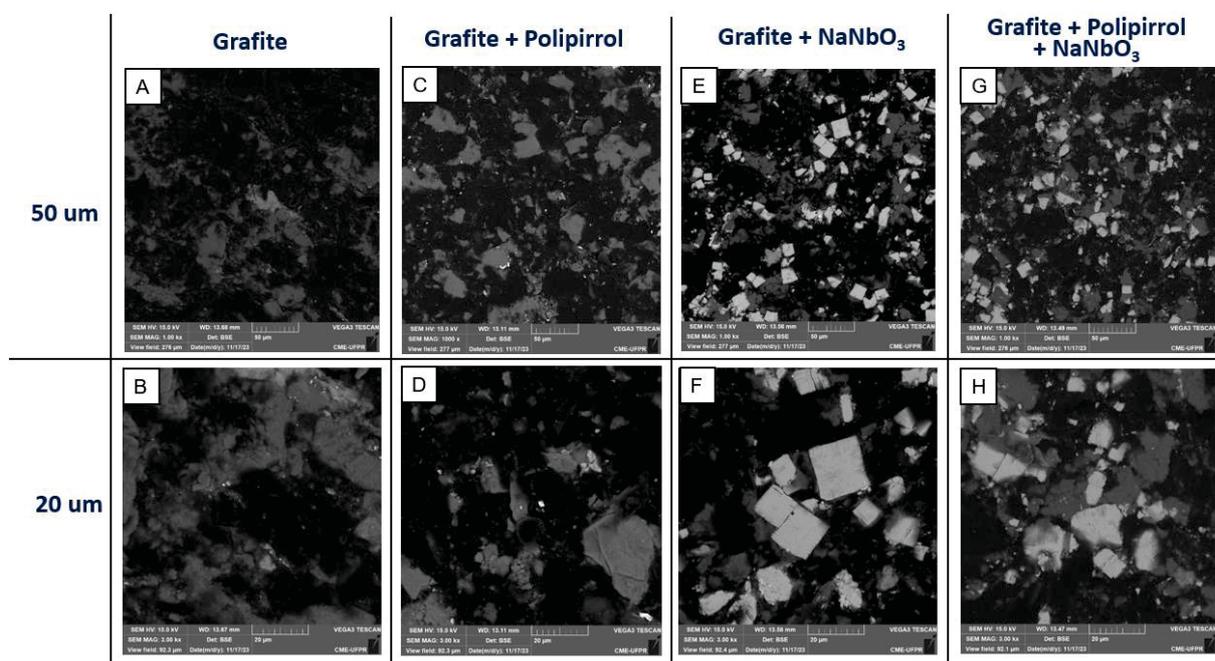
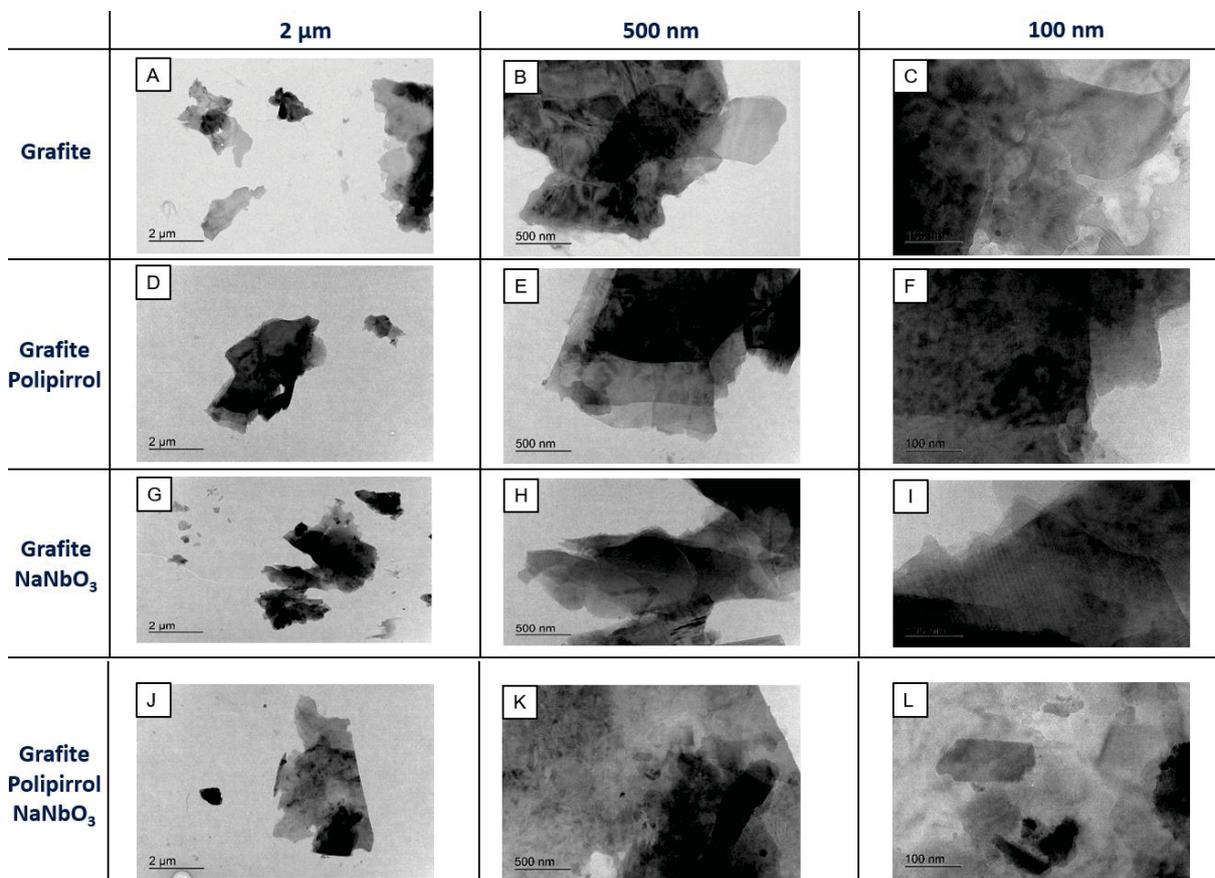
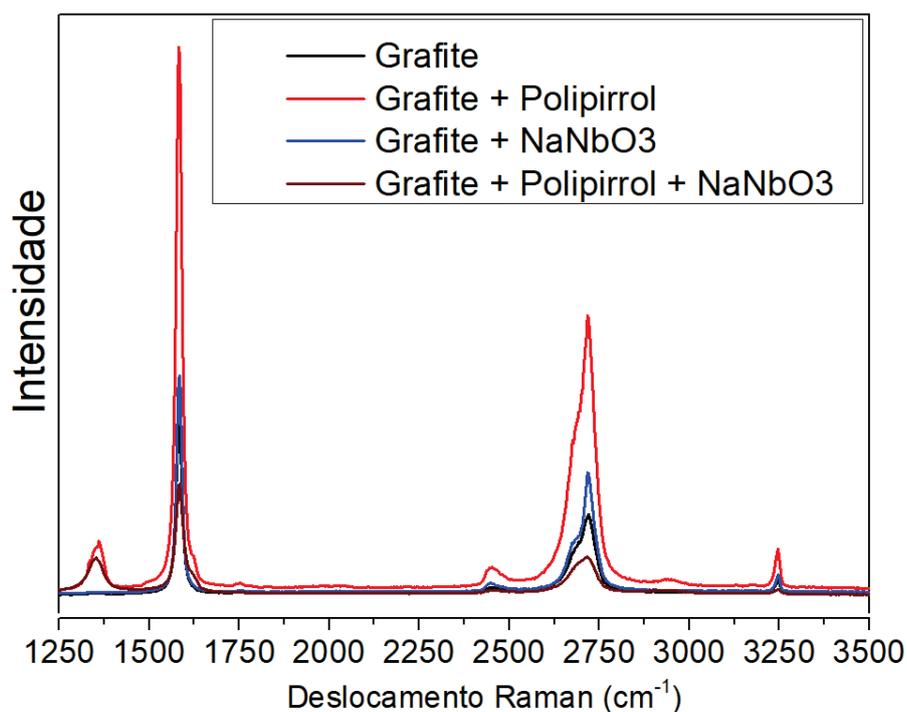


Figura 37: Imagens de MET dos eletrodos de grafite (A, B e C); grafite e polipirrol (D, E e F); grafite e NaNbO_3 (G, H e I); Grafite, polipirrol e NaNbO_3 (J, K e L).



Os eletrodos também foram caracterizados por espectroscopia Raman com laser de 532 nm, onde os espectros são encontrados na **FIGURA 38**. As bandas em 1600 cm^{-1} , 2450 cm^{-1} , 2700 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} são encontradas em todos dos eletrodos e sugere-se que sejam características das ligações de carbono $\nu_{(\text{C-C})}$ e $\nu_{(\text{C=C})}$, proveniente do grafite. A banda em 1350 cm^{-1} foi detectada apenas em eletrodos que possuem polipirrol em sua composição e sugere-se que seja característica das vibrações das ligações $\nu_{(\text{C=C})}$, $\nu_{(\text{C-C})}$ e $\nu_{(\text{C-N})}$, dentro do anel do polipirrol, devido seu alongamento [6, 124, 127].

Figura 38: Espectros Raman dos eletrodos de grafite; grafite e polipirrol; grafite e NaNbO_3 ; grafite, polipirrol e NaNbO_3 .



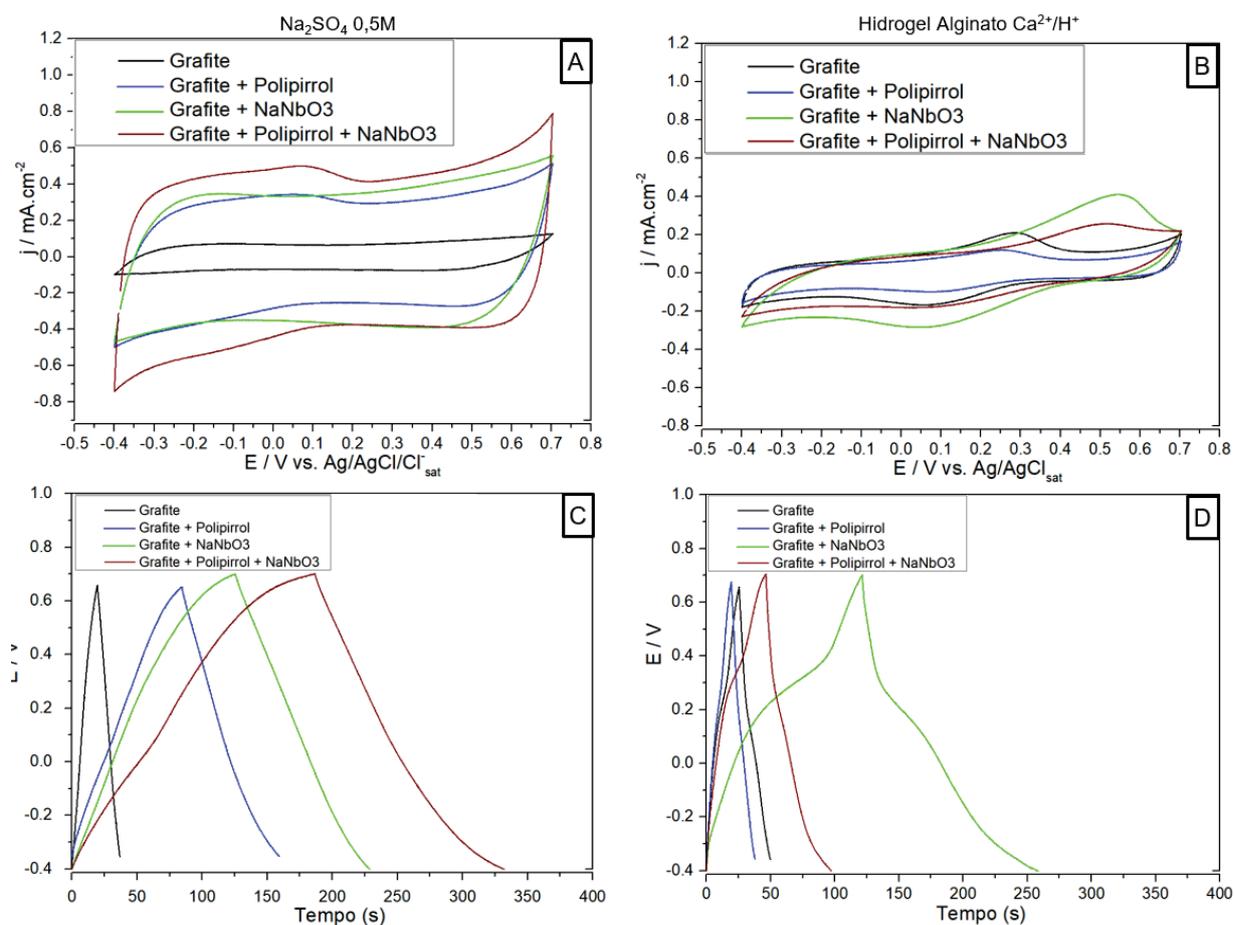
As caracterizações eletroquímicas via voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de varredura ($5 \sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) e curvas galvanostáticas de carga e descarga (GCD) em diferentes densidades correntes aplicadas ($0,1 \sim 1,0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) dos eletrodos foram realizadas tanto em eletrólito aquoso $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0,5\text{M}$ quanto em hidrogel de alginato reticulado com CaCl_2 e HNO_3 após 1 dia do eletrodo em contato com o hidrogel, uma vez que as análises anteriores não mostraram diferença significativa no comportamento eletroquímico dos eletrodos em contato com hidrogel ao longo do tempo. Esses resultados são encontrados no **APÊNDICES VI** para eletrodo de grafite;

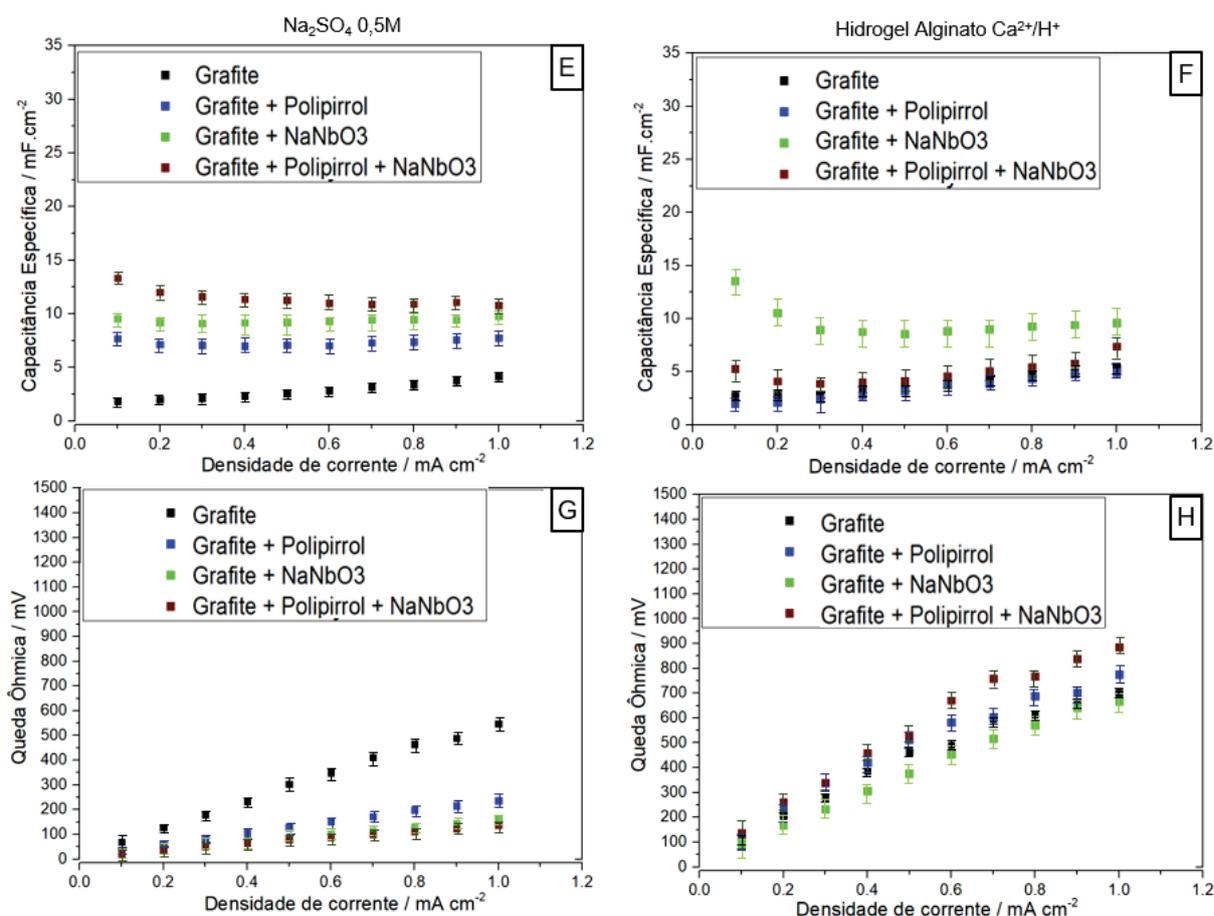
APÊNDICE VII para eletrodo de grafite e polipirrol; **APÊNDICE XI** para eletrodo de grafite e niobato de sódio; **APÊNDICE XII** para eletrodo de grafite, polipirrol e niobato de sódio.

A **FIGURA 39** elucida o comparativo da performance eletroquímica entre as diferentes configurações de eletrodos e meios eletrolíticos nas caracterizações por voltametrias cíclicas a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ [**FIGURA 39 (A) e (B)**], curvas galvanostáticas a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [**FIGURA 39 (C) e (D)**], obtenção das capacitâncias específicas [**FIGURA 39 (E) e (F)**] e quedas ôhmicas [**FIGURA 39 (G) e (H)**] em função das densidades de corrente para os eletrodos caracterizados em Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ e em hidrogel, respectivamente.

Na **FIGURA 39 (A)** são apresentadas as caracterizações dos eletrodos por voltametria cíclica a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,5\text{M}$. Como esperado, no eletrodo de grafite é observado comportamento de um EDLC com um formato retangular, ausência de picos redox eletrodo evidenciando apenas acúmulo de cargas na interface do eletrodo / eletrólito e obtenção de corrente capacitiva. Já o eletrodo de grafite e polipirrol, apresentou comportamento clássico de um material pseudocapacitivo, com aumento significativo no sinal de corrente em relação ao eletrodo apenas com grafite, devido a contribuição do polímero com aumento da área eletroativa e reações redox rápidas ao longo da cadeia polimérica, sem a identificação de picos redox bem definidos. Ambos os eletrodos em presença de niobato de sódio (NaNbO_3) obtiveram perfil da VC tipo EDLC também em um formato retangular e sem picos redox, evidenciando que esse material não sofre reações redox na faixa de potencial avaliada. O eletrodo de grafite com polipirrol e NaNbO_3 apresentou o maior sinal de corrente, uma vez que possui os efeitos combinados descritos do eletrodo grafite e polipirrol somados com o eletrodo de grafite e NaNbO_3 . Na **FIGURA 39 (C)** é apresentada as caracterizações dos eletrodos por GCD a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ e os comportamentos dos eletrodos corroboram para os mecanismos descritos

Figura 39: Principais resultados da caracterização eletroquímica entre eletrodos de grafite (preto); grafite e polipirrol (azul); grafite e NaNbO_3 (verde); e grafite, polipirrol e NaNbO_3 (marron) em Na_2SO_4 0,5M e em hidrogel de alginato reticulado com CaCl_2 e HNO_3 . (A) Voltametria cíclica a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em Na_2SO_4 0,5M. (B) Voltametria cíclica a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em hidrogel. (C) Curva galvanostática de carga e descarga a $0,1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em Na_2SO_4 0,5M. (D) Curva galvanostática de carga e descarga a $0,1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em hidrogel. (E) Capacitâncias específicas em Na_2SO_4 0,5M. (F) Capacitâncias específicas em hidrogel. (G) Quedas ôhmicas em Na_2SO_4 0,5M. (H) Quedas ôhmicas em hidrogel.





Na **FIGURA 39 (B)** é apresentada as caracterizações dos eletrodos por voltametria cíclica a 50mV s^{-1} em hidrogel de alginato reticulado com CaCl_2 e HNO_3 . Os eletrodos de grafite e grafite com polipirrol é observado o mesmo perfil da voltametria cíclica com pico redox aproximadamente em $+0,3\text{ V}$ e $+0,1\text{ V}$, sugere-se que esteja ocorrendo a reação redox dos íons nitrato (proveniente do HNO_3) com oxigênio (proveniente do ar atmosférico ou matriz do hidrogel), onde em meio ácido ocorre a difusão de íons oxônio (sugere-se H_3O^+), **Equação 5**, conforme descrito na seção 4.1 [49]. Nos eletrodos com niobato de sódio na composição o deslocamento de pico em diferentes velocidades de varredura foi ainda mais intenso, evidenciando maior dificuldade da reação redox sugerida ocorrer na superfície do eletrodo e irreversibilidade (**APÊNDICE XI** para eletrodo de grafite e niobato de sódio; **APÊNDICE XII** para eletrodo de grafite, polipirrol e niobato de sódio), tanto no eletrodo de grafite com NaNbO_3 quanto no de grafite, polipirrol e NaNbO_3 foi evidenciado pico em oxidação em aproximadamente $+0,55\text{ V}$, ao invés de $+0,3\text{ V}$ (eletrodo de grafite e grafite com polipirrol), sugerindo que a estrutura cristalina do niobato de sódio dificulta

a difusão do íon nitrato até a superfície do eletrodo. Na **FIGURA 39 (D)**, é apresentada as caracterizações dos eletrodos por GCD a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ hidrogel. É observado o alongamento da curva de carga (entre 0 e 100 segundos, aproximadamente) e descarga (entre 130 e 250 segundos, aproximadamente) do eletrodo de grafite e niobato de sódio, sugerindo que o íon nitrato esteja intercalando na estrutura cristalina do niobato de sódio e corroborando para maior densidade de energia quando comparado aos demais eletrodos.

Na **FIGURA 39 (E)** são apresentados os resultados de capacitância específica em Na_2SO_4 0,5M. O eletrodo de grafite com polipirrol e NaNbO_3 obteve os maiores valores de capacitância, na faixa de 10,0 a $14,0 \text{ mF cm}^{-2}$ na faixa de densidades de corrente entre $0,1$ a $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, devido maior presença de material eletroativo e efeito combinado entre eletrodos de grafite com polipirrol e grafite com NaNbO_3 . O eletrodo de grafite obteve o menor valor, visto que sua contribuição é apenas capacitiva. Na **FIGURA 39 (G)**, são apresentados os resultados de queda ôhmica em Na_2SO_4 0,5M. Pode-se observar que os eletrodos obtiveram níveis equivalentes de queda ôhmica em função das densidades de corrente, com exceção do eletrodo apenas com grafite, o qual apresentou maiores valores que os demais com o aumento da densidade de corrente.

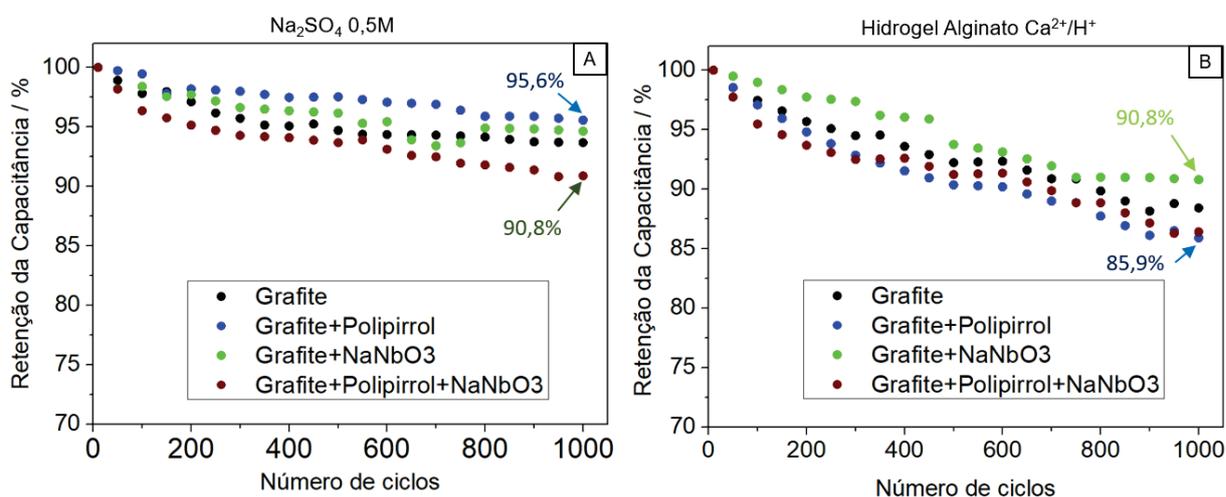
Na **Figura 39 (F)** e **FIGURA 39 (H)**, são apresentados os resultados de capacitância específica e queda ôhmica, respectivamente, em hidrogel. Aqui o maior valor de capacitância e menor valor de queda ôhmica foi obtido no eletrodo de grafite com NaNbO_3 , sugerindo, mais uma vez, que o íon nitrato esteja intercalando na estrutura cristalina do niobato de sódio e corroborando para maior densidade de energia quando comparado aos demais eletrodos.

Em adicional, a **FIGURA 40** mostra o comportamento da retenção da capacitância específica para um eletrodo de cada configuração investigada nessa seção ao longo de 1.000 ciclos de carga e descarga a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, tanto em eletrólito aquoso [**FIGURA 40 (A)**] quanto em hidrogel [**FIGURA 40 (B)**]. Observa-se o comportamento de todos os eletrodos similar em ambos os eletrólitos caracterizados, com queda da retenção da capacitância levemente mais acentuada no hidrogel do que em Na_2SO_4 0,5 M, sugerindo que seja devido a menor mobilidade de íons na matriz do hidrogel quando comparado ao eletrólito aquoso. Em adicional, a diferença entre a

maior versus menor retenção de capacitância obtida em um mesmo eletrólito foi de aproximadamente ~5% após os 1.000 ciclos de GCD (entre 90,8% ~ 95,6% em Na₂SO₄ 0,5M e 85,9 ~ 90,8% no hidrogel), sugerindo boa estabilidade dos eletrodos fabricados pelo método de prensagem dos materiais eletroativos desenvolvidos nesse trabalho.

De um ponto de vista geral das caracterizações, os eletrodos que obtiveram melhores performance forma tanto os eletrodos prensados de grafite e NaNbO₃ quanto com grafite, polipirrol e NaNbO₃. Os eletrodos de grafite e niobato de sódio alcançaram as capacitâncias específicas de $9,3 \pm 1,1 \text{ mF cm}^{-2}$ a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ com retenção de 94,6% em eletrólito Na₂SO₄ 0,5M e $9,2 \pm 1,2 \text{ mF cm}^{-2}$ a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ com retenção de 90,8% em hidrogel, ambos após 1.000 ciclos de GCD. Já os eletrodos de grafite, polipirrol e NaNbO₃ obtiveram as capacitâncias específicas de $11,5 \pm 1,2 \text{ mF cm}^{-2}$ a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ com retenção de 90,9% em eletrólito Na₂SO₄ 0,5M e $4,1 \pm 1,3$ a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ com retenção de 86,4% em hidrogel, ambos após 1.000 ciclos de GCD.

Figura 40: Curvas galvanostáticas de 1.000 ciclos de carga e descarga a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ dos eletrodos de grafite (**preto**); grafite e polipirrol (**azul**); grafite e NaNbO₃ (**verde**); e grafite, polipirrol e NaNbO₃ (**marron**). Caracterização em (A) em eletrólito aquoso Na₂SO₄ 0,5M e (B) eletrólito em gel em hidrogel de alginato reticulado com CaCl₂ e HNO₃.



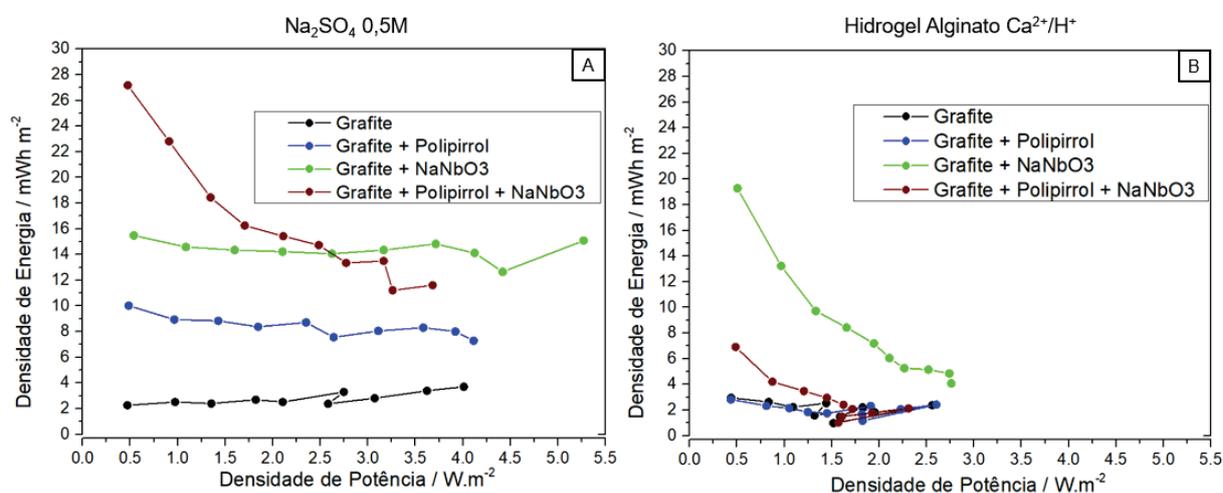
A obtenção das densidades de energia e potência para as diferentes densidades de energia aplicadas nos eletrodos foram calculadas respectivamente pelas **Equações 22 e 23** descritas abaixo [14, 41]. Onde a C é a capacitância específica em F m^{-2} , ΔV é a janela de potencial no período de descarga sem considerar

a queda ôhmica e Δt é o tempo de descarga. Dessa forma, o diagrama de Ragone dos eletrodos tanto em eletrólito aquoso, quanto em hidrogel de alginato é encontrado na **FIGURA 41**. A comparação direta dos valores de densidade de energia e potência obtidos com a literatura não é uma tarefa simples, uma vez que não foram encontrados trabalhos com o uso de grafite, polipirrol e NaNbO_3 em supercapacitores pelo método de prensagem sob malha de aço para síntese e fabricação dos eletrodos descrito nessa tese. O eletrodo de grafite e NaNbO_3 foi o que apresentou maior densidade de energia e potência tanto em Na_2SO_4 0,5M quanto em hidrogel de alginato entre as densidades de corrente de 0,5 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ aplicadas.

$$\text{Densidade de Energia} = E = \frac{C \Delta V^2}{2} \quad \text{Equação 22}$$

$$\text{Densidade de Potência} = \frac{E}{\Delta t} \quad \text{Equação 23}$$

Figura 41: Diagrama de Ragone correlacionando densidade de energia em $\text{mWh}\cdot\text{m}^{-2}$ e densidade de potência em $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ para cada densidade de corrente aplicada (entre 0,1 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) nos eletrodos de grafite (**preto**); grafite e polipirrol (**azul**); grafite e NaNbO_3 (**verde**); e grafite, polipirrol e NaNbO_3 (**marron**). Caracterização em (A) em eletrólito aquoso Na_2SO_4 0,5M e (B) eletrólito em gel em hidrogel de alginato reticulado com CaCl_2 e HNO_3 .



Por fim, no **APÊNDICE XIII**, é apresentado os resultados do comparativo da caracterização eletroquímica dos eletrodos com Nb_xO_y versus NaNbO_3 em eletrólito aquoso (Na_2SO_4 0,5 M) e em hidrogel reticulado com CaCl_2 e HNO_3 , ou seja, eletrodos de grafite e Nb_xO_y ; grafite e NaNbO_3 ; grafite, polipirrol e Nb_xO_y e grafite, polipirrol e

NaNbO_3 . Foi evidenciado que a síntese hidrotermal realizada na matéria prima Nb_xO_y alterou significativamente o comportamento dos eletrodos com NaNbO_3 , tornando-os com comportamento mais capacitivo, ausência de picos bem definidos e sugerindo mecanismo de pseudocapacitância através de possível intercalação de íons na estrutura cristalina do niobato obtido.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de materiais não tóxicos, com disponibilidade nacional e com alta performance são atrativos do ponto de vista a corroborar com o desenvolvimento de novos dispositivos de armazenamento de energia. As principais novidades elucidadas nesse projeto de pesquisa, frente ao que existe na literatura, são descritos abaixo:

- (i) Estudo da agregação de polímeros condutores com Nb_xO_y e/ou niobatos, visando viabilizar mais uma aplicação de materiais a base de nióbio em dispositivos de armazenamentos de energia, visto que o Brasil detém as maiores reservas, é o maior produtor desse metal no mundo e corrobora com o objetivo de fortalecer o desenvolvimento de tecnologias com disponibilidade nacional;
- (ii) Proposta de método simples de fabricação de eletrodos para supercapacitores através de um processo de prensagem dos materiais eletroativos em estado sólido ou pastoso sob malha de aço, visando facilitar potencial “*scale-up*” desses dispositivos;
- (iii) Síntese eletroquímica de polímeros condutores (elucidado no caso do polipirrol) com seu monômero previamente prensado em malha de aço juntamente com outros materiais eletroativos (exemplo: grafite e/ou óxidos de nióbio), sem a necessidade de dispersar monômero em solução aquosa para respectiva eletropolimerização;
- (iv) Síntese, caracterização e utilização de niobato de sódio ($NaNbO_3$) como material eletroativo em supercapacitores híbridos com grafite ou grafite e polipirrol.

Todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas tanto em eletrólito aquoso (Na_2SO_4 0,5M) quanto em eletrólito em gel (hidrogel de alginato reticulado com $CaCl_2$ e HNO_3), afim de avaliar diferenças do comportamento eletroquímico dos materiais eletroativos estudados e mecanismos correspondentes em função da natureza do eletrólito. Em adicional, a utilização de eletrólito em gel em supercapacitores, também corrobora para a possível utilização das configurações de eletrodos estudados nesse trabalho em supercapacitores flexíveis e arquiteturas de dispositivos com propriedade de flexibilidade (ex.: dispositivos vestíveis).

Dentre todas as sínteses estudadas nesse projeto de pesquisa, os eletrodos prensados em malha de aço de grafite e niobato de sódio e grafite, polipirrol e niobato de sódio foram os que obtiveram maiores estabilidades com perfil pseudocapacitivo e obtenção das capacitâncias específicas de $9,3 \pm 1,1 \text{ mF cm}^{-2}$ e $11,5 \pm 1,2 \text{ mF cm}^{-2}$ a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente em eletrólito aquoso, e $9,2 \pm 1,5 \text{ mF cm}^{-2}$ e $5,1 \pm 1,3$ a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente em hidrogel. A retenção da capacitância após 1000 ciclos de GCD foi de 94,6% em Na_2SO_4 0,5M e 90,8% em hidrogel para eletrodo de grafite e niobato de sódio e de 90,9% em Na_2SO_4 0,5M e 86,4% em hidrogel para eletrodos de grafite, polipirrol e niobato de sódio.

Por fim, conclui-se que os objetivos dessa tese foram atingidos, corroborando para viabilizar o uso de supercapacitores em aplicações práticas, transferindo-os de escala laboratorial para escala piloto ou industrial, uma vez que o método de fabricação de eletrodos proposto é simples, de baixo investimento e facilita *scale-up* desses dispositivos com utilização de materiais sustentáveis e de disponibilidade nacional.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como tópicos para trabalhos futuros nesta área, sugere-se:

(a) Estudo da otimização das frações mássicas utilizadas na fabricação dos eletrodos prensados em malha de aço e/ou parâmetros utilizados no processo de prensagem, afim de otimizar espessura dos materiais eletroativos prensados nos eletrodos e maximizar a performance eletroquímica dos eletrodos;

(b) Investigação de outras formas de óxidos de nióbio, niobatos ou polímeros condutores na fabricação dos eletrodos prensados pelo método desenvolvido nessa tese e influência na performance eletroquímica;

(c) Estudo de diferentes coletores de corrente, além da malha de aço utilizada nesse trabalho, afim de se utilizar material que seja melhor conformado no processo de prensagem, bom suporte para os materiais eletroativos, permitindo maior flexibilidade e avaliar efeito da alteração do coletor de corrente na performance eletroquímica dos supercapacitores;

(d) Estudo de diferentes arquiteturas e design de células de supercapacitores utilizando as mesmas composições dos eletrodos prensados em malha de aço, realizando comparativo na performance eletroquímica com diferentes designs apresentados na **FIGURA 6** e na **FIGURA 8**, como por exemplo, arquitetura de células tipo moeda versus célula cilíndrica versus pouch cell versus planar. Avaliando inclusive o uso de configuração simétrica (eletrodos de mesma composição, por exemplo, 2 eletrodos de grafite, polipirrol e NaNbO_3) e configuração assimétrica (eletrodos de diferente composição, por exemplo, um eletrodo de grafite e NaNbO_3 e outro eletrodo de grafite, polipirrol e NaNbO_3).

(e) Após conclusão do item (d), realizar estudo do *scale-up* com conceito modular de multicélulas para supercapacitores em série ou paralelo, visando maximizar as propriedades desejadas para futura aplicação industrial, vide exemplos apresentados na **FIGURA 7**.

5.2 PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORADO

Artigos em periódicos durante o doutorado na área de eletroquímica:

- **CERCAL, G. R.**; VIDOTTI M.; ALVARENGA, G. Sludge Reduction and Surface Investigation in Electrochemical Machining by Complexing and Reducing Agents. **PROCESSES**, v. 11 (7), p. 2186, 2023.

Artigos em periódicos durante o doutorado na área de gestão de projetos [parceria empresa Robert Bosch Ltda (área: escritório de gestão de projetos PMO – coorientação: Gustavo R Cercal) & UFPR (área: Eng^a Mecânica – orientação Prof^o Dr. Flávio I. Kubotta) via edital Fundação Araucária & Bosch 09/2019]:

- MECIANO, L. B.; **CERCAL, G. R.**; KUBOTA, F. I. Matching agile and traditional Project management approaches through a customization framework in a multinational company. Artigo submetido à revista **Project Management Journal** em 20.Mar.2024.

Trabalho publicado em anais de congresso durante o doutorado na área de gestão de projetos [parceria empresa Robert Bosch Ltda (área: escritório de gestão de projetos PMO – coorientação: Gustavo R Cercal) & UFPR (área: Eng^a Mecânica – orientação Prof^o Dr. Flávio I. Kubotta) via edital chamada pública Fundação Araucária & Bosch 09/2019]:

- MECIANO, L. B.; **CERCAL, G. R.**; KUBOTA, F. I. Migração das metodologias ágeis para o mundo da manufatura: uma revisão cronológica. In: XL Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2020, Evento On-line. Anais do XL ENEGEP, 2020

5.3 OUTRAS ATIVIDADES RELEVANTES REALIZADAS DURANTE O DOUTORADO

Participação em 3 bancas de trabalhos de conclusão de curso de graduação (TCC) no curso de Engenharia Mecânica na UFPR:

- KUBOTA, F. I.; DESCHAMPS, F.; **CERCAL, G. R.** Participação em banca de Alexandre Zainedir Jacon. Scrum para gerenciamento de projetos de homologação de veículos. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - UFPR.

- KUBOTA, F. I.; YAMAKAWA, E. K.; **CERCAL, G. R.** Participação em banca de Maria Beatriz Chaves Felippi. Aplicação da metodologia QFD em projeto de inovação para o mercado do agronegócio. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - UFPR.

- KUBOTA, F. I.; YAMAKAWA, E. K.; **CERCAL, G. R.** Participação em banca de Camile Casado Vasconcellos e Josué Osvaldo Santana. Aplicação da metodologia de solução de problemas Shainin?: investigação de quebras de brocas canhão de 1,25mm de diâmetro. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - UFPR.

Coorientação do aluno de iniciação científica Leonardo Bonotto Meciano em projeto de parceria com empresa Robert Bosch Ltda (área: escritório de gestão de projetos PMO – coorientação: Gustavo R Cercal) & UFPR (área: Eng^a Mecânica – orientação Prof^o Dr. Flávio I. Kubotta) via edital Fundação Araucária & Bosch 09/2019.

- Leonardo Bonotto Meciano. Metodologias ágeis para gestão de projetos de manufatura. 2020. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Mecânica) - Robert Bosch Ltda, Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Coorientador: Gustavo Ribeiro Cercal

Trabalho em regime celetista na Robert Bosch Ltda (Fábrica de Curitiba/PR), ocupando as seguintes posições e responsabilidades durante o doutorado:

- **Até Jul.2019:** Engenheiro de Desenvolvimento de Processos.
 - Responsável pelo desenvolvimento e otimização de processos para manufatura de Sistemas de injeção a Diesel e correção de desvios de processo na linha de produção;
 - Principais especialidades: usinagem eletroquímica e não convencionais de hidro-erosão, eletroerosão, rebarbação com água a alta pressão (~1300 bar); testes de estanqueidade de bombas, injetores e componentes; fluidos de corte para usinagens convencionais; fluidos de calibração de sistemas injeção diesel; tratamentos de superfícies (limpeza industrial, processos de proteção contra corrosão e galvanização).

- **Ago.2019 – Jul.2022:** Líder de Projeto de Manufatura.
 - Coordenação de times em projetos na área da manufatura, atendendo a escopo, custos, prazo e necessidades de times multidisciplinares, nacionais e internacionais;
 - Apresentações de projetos para alta gestão/direção e comitês de decisão da empresa (frequência mensal);
 - Projetos relacionados ao lançamento de novos produtos na manufatura; transferência de produção entre fábricas da Bosch e/ou fornecedores; projetos de reestruturação da manufatura.

- **Ago.2022 – Abr.2024:** Chefe de Planejamento Técnico.

Assina como Eng^o Químico responsável da fábrica de Curitiba, possui responsabilidade sob sua liderança direta de aproximadamente 25 pessoas nas seguintes áreas:

 - Desenvolvimento & Otimização de Processos de Manufatura (incluindo o desenvolvimento de novas tecnologias);
 - Escritório de Gestão de Projetos de Manufatura (PMO);
 - Planejamento e Fabricação de amostras de clientes;

5.4 DESEMPENHO ACADÊMICO E PERÍODO SANDUÍCHE

Realizado estágio de doutorado sanduíche por 3 meses na *Technische Universität Chemnitz* (Alemanha), sendo bolsista do DAAD (*Deutscher Akademischer Austauschdienst*), no período de Nov.2021 até Jan.2022, orientado pela Prof^a Dr^a Olfa Kanoun no grupo de pesquisa *Mess- und Sensortechnik*, com foco no desenvolvimento experimental da síntese e caracterização de hidrogéis baseados em alginato e/ou PVA para utilização em sensores eletroquímicos ou supercapacitores.

Todos os 36 créditos necessários em relação a disciplinas no Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR para obtenção do título de doutor foram concluídos. Abaixo segue o detalhamento de cada disciplina cursada em determinado período e o respectivo histórico escolar retirado do SIGA em 05/03/2024, **FIGURA 42**.

Disciplinas cursadas durante doutorado e concluídas após período trancamento do doutorado (1º Semestre/2021):

QUIM-7038 SEMINÁRIOS D1 → **Conceito A (créditos: 1)**

Disciplinas cursadas durante doutorado e concluídas antes período trancamento do doutorado (2019 ~ 2020):

QUIM-7039 SEMINÁRIOS D2 → **Conceito A (créditos: 1)**

QUIM-7033 QUÍMICA QUÂNTICA E ESPECTROSCOPIA → **Conceito A (créditos: 4)**

QUIM-7023 NANOQUÍMICA E NANOMATERIAIS → **Conceito B (créditos: 4)**

Validação de 26 créditos antes do ingresso no doutorado (provenientes do mestrado e disciplina cursada de maneira isolada, ambas no PPGQ/UFPR entre 2015 e 2017):

QUIM7046 Princípios de Química → **Conceito A (créditos: 4)**

QUIM7001 Calibração Multivariada em Química Analítica → **Conceito A (créditos: 4)**

CQ736 Colóides e Química de Superfícies → **Conceito B (créditos: 4)**

CQ736 Eletroquímica e Interfaces → **Conceito B (créditos: 4)**

CQ824 Métodos Eletroquímicos de Análise → **Conceito A (créditos: 4)**

CQ736 Físico-química Avançada → **Conceito A (créditos: 4)**

CQ792 Seminários A → **Conceito A (créditos: 1)**

CQ793 Seminários B → **Conceito A (créditos: 1)**

Prática à Docência em Química → **Conceito A (créditos: 1)**

Figura 42: Histórico escolar do doutorado em química pela UFPR, retirado pelo sistema SIGA em 05 de Março de 2024.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

Nome: GUSTAVO RIBEIRO CERCAL			Documento: 04880445967
Data de Nascimento: 24/12/1991	Sexo: Masculino	Naturalidade: Curitiba - Paraná	
Filiação: Amarildo de Souza Cercal e Dirlene Madalena Ribeiro			

Curso: Doutorado em QUÍMICA	Data de Matrícula: 12/11/2019	Previsão de Titulação: 30/04/2024
Curso Reconhecido pelo Parecer nº 487/2018 CNE/CES - Portaria MEC 609, D.O.U de 18/03/2019		
Área de Concentração: FÍSICO-QUÍMICA	Linha de Pesquisa: Eletroquímica	
Lingua Estrangeira: Inglês		
Orientador: MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA		
Título da tese:		

HISTÓRICO ESCOLAR

Data de emissão: 05/03/2024

Código	Disciplina - Turma	CH/CR	Conceito	Frequência (%)	Per./Ano	Docente
Obrigatórias						
QUIM-7039	SEMINÁRIOS D2 - B	15/1	10.0/A	100	1ª Sem./2020	MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA
QUIM-7038	SEMINÁRIOS D1 - A	15/1	10.0/A	80	1ª Sem./2021	BRUNO JOSÉ GONÇALVES DA SILVA, IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA
Eletivas						
QUIM-7023	NANOQUÍMICA E NANOMATERIAIS - A	60/4	8.3/B	100	2ª Sem./2019	ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN
QUIM-7033	QUÍMICA QUÂNTICA E ESPECTROSCOPIA - A	60/4	10.0/A	100	1ª Sem./2020	DIEGO GUEDES SOBRINHO
QUIM-7024	PRÁTICA DE DOCÊNCIA EM QUÍMICA - A	15/1	Matriculado	0	2ª Sem./2021	MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA
Validações de Créditos						
Código	Disciplina	CH/CR	Conceito	Frequência (%)	Crédito (Tipo)	Ano - Instituição
-	TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA II - COLÓIDES E QUÍMICA DE SUPERFÍCIES	60/4	B	100	Eletivo (Aproveitamento)	2021 - UFPR
-	TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA II - ELETROQUÍMICA E INTERFACES	60/4	B	100	Eletivo (Aproveitamento)	2021 - UFPR
-	TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA II - FÍSICO-QUÍMICA AVANÇADA	60/4	A	100	Eletivo (Aproveitamento)	2021 - UFPR
-	MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE ANÁLISE - A	60/4	A	100	Eletivo (Aproveitamento)	2021 - UFPR
-	SEMINÁRIOS A - A	15/1	A	100	Eletivo (Aproveitamento)	2021 - UFPR
-	SEMINÁRIOS B - B	15/1	A	100	Eletivo (Aproveitamento)	2021 - UFPR
-	CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA EM QUÍMICA ANALÍTICA - A	60/4	A	93	Eletivo (Aproveitamento)	2021 - UFPR
-	TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA II - PRINCÍPIOS DA QUÍMICA	60/4	A	100	Eletivo (Aproveitamento)	2021 - UFPR
Créditos de Disciplinas para Titulação (necessários/concluídos) - Obrigatórios: 2/2 Eletivos: 34/34 Total: 36/36						

Resolução no. 32/17 - CEPE Conceito: A = Excelente (9.0 a 10.0) B = Muito Bom (8.0 a 8.9) C = Bom (7.0 a 7.9) D = Insuficiente (6.0 a 6.9)

MÁRCIO PERES DE ARAUJO

Coordenação do Programa de Pós Graduação em

QUÍMICA

6. REFERÊNCIAS

- [1] MENG, J. S.; LIU, F.; WANG, Dr. X. P.; LI, Q.; XU, X. M.; ZHANG, G. B.; NIU, C. J.; XIAO, Z. T.; LIU, Z. A.; MAI, L. Q. Identification of Phase Control of Carbon-Confined Nb₂O₅ Nanoparticles toward High-Performance Lithium Storage. **Adv. Energy Mater.**, 9, 1802695, 2019
- [2] YUQI, J.; LIU, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. **Energy and Environmental Materials** 2(1): 30–37, 2019
- [3] SKAJERVØ, S. L.; ONG, G. K.; GRENDAL, O. G.; WELLS, K. H.; BEEK, W. V.; OHARA, K.; MILLIRON, D.; TOMINAKA, S.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M. A. Understanding the Hydrothermal Formation of NaNbO₃: Its Full Reaction Scheme and Kinetics. **Inorganic chemistry** 60(11): 7632–40, 2021.
- [4] WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Review**, 41, 797–828, 2012
- [5] WOLFART, F.; HRYNIEWICZ, B. M.; GÓES, M. S.; CORRÊA, C. M.; TORRESI, R.; MINADEO, M. A. O. S.; VIDOTTI, M. Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 21 (9), 2489–2515, 2017.
- [6] HRYNIEWICZ, B. M.; LIMA, R. V.; WOLFART, F.; VIDOTTI, M. Influence of the pH on the electrochemical synthesis of polypyrrole nanotubes and the supercapacitive performance evaluation. **Electrochimica Acta**, 293, 447–457, 2019.
- [7] RAMYA, R.; SIVASUBRAMANIAN, R.; SANGARANARAYNAN, M. V. Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors - Progress and prospects. **Electrochimica Acta**, 101, 109–129, 2013.
- [8] YONGQIN, H.; LIMING, D. Conducting Polymers for Flexible Supercapacitors. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 1800355 (220) 1–14, 2019
- [9] HRYNIEWICZ, B. M.; VIDOTTI, M. PEDOT Nanotubes Electrochemically Synthesized on Flexible Substrates: Enhancement of Supercapacitive and Electrocatalytic Properties. **ACS Applied Nano Materials**, 1(8), 3913–3924, 2018.

- [10] QIUFENG, M.; CAI, K.; CHEN, Y.; CHEN, L. Nano Energy Research Progress on Conducting Polymer Based Supercapacitor Electrode Materials. **Nano Energy**, 36(April): 268–85, 2017.
- [11] DEEPAK, P.; SAMBATH, K.; THOMAS, J. Supercapacitor Electrode Energetics and Mechanism of Operation : Uncovering the Voltage Window. **Progress in Materials Science** 141 (November 2023): 101219, 2024.
- [12] SHIGANG, C.; ZHANG, M.; ZOU, P.; SUNA, B.; TAO, S. Historical Development and Novel Concepts on Electrolytes for Aqueous Rechargeable Batteries. **Energy and Environmental Science**: 1805–39, 2022.
- [13] TAO, F.; QIN, L.; WANG, Z.; PAN, Q. Self-Healable and Cold-Resistant Supercapacitor Based on a Multifunctional Hydrogel Electrolyte. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 9 (18), 15541–15548, 2017.
- [14] KLOBUKOSKI, V.; RIEGEL-VIDOTTI, I.; VIDOTTI, M. Characterization of alginate hydrogel electrolytes for use in symmetric supercapacitor based on polypyrrole-modified electrodes. **Electrochimica Acta** 465, 143013, 2023
- [15] SILVA, R. J.; KLOBUKOSKI, V.; De Paula, J. I.S.; RIEGEL-VIDOTTI, I.C.; VIDOTTI, M. Assembly of symmetric supercapacitor based on alginate hydrogel electrolyte and polyaniline modified electrodes. **Electrochimica Acta** 429 (2022) 140914.
- [16] DUBAL, D. P.; AYYAD, O.; RUIZ, V.; GÓMEZ-ROMERO, P. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries, **Chemical Society Review**, 44 (7), 1777–1790, 2015.
- [17] PERSHANAA, M.; SHAHID, B.; RAMESH, S.; RAMESH, K. Every Bite of Supercap: A Brief Review on Construction and Enhancement of Supercapacitor. **Journal of Energy Storage** 50(January): 104599, 2022.
- [18] SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials** 7, 845–854, 2008.
- [19] KIM, B. K.; SY, S.; YU, A.; ZHANG, J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. **Handbook of Clean Energy Systems**, 1–25, 2015.

- [20] XIONG, P.; ZHU, J.; WANG, X. Recent advances on multi-component hybrid nanostructures for electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, 294, 31–50, 2015.
- [21] SHI, F.; LI, L.; WANG, X.; GU, C.; TU, J. Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors. **Royal Society of Chemistry Advances**, 4 (79), 41910–41921, 2014.
- [22] WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chem. Soc. Rev.**, 45, 5925–5950, 2016.
- [23] CONWAY, B.E. *Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer US, 1999, <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>
- [24] DA SILVA, L. M.; CESAR, R.; MOREIRA, C. M. R.; SANTOS, J. H. M.; DE SOUZA, L. G.; PIRES, B. M.; VICENTINI, R.; NUNES, W.; ZANIN, H. Reviewing the Fundamentals of Supercapacitors and the Difficulties Involving the Analysis of the Electrochemical Findings Obtained for Porous Electrode Materials. **Energy Storage Materials** 27(August 2019): 555–90, 2020.
- [25] AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage. **Energy and Environmental Science** 7(5): 1597–1614, 2014.
- [26] XIE, J.; YANG, P.; WANG, Y.; QI, T.; LEI, Y.; LI, C.M. Puzzles and Confusions in Supercapacitor and Battery: Theory and Solutions. **Journal of Power Sources** 401(August): 213–23, 2018.
- [27] MUZAFFAR, A.; AHAMED, M. B.; DESHMUKH, K.; THIRUMALAI, J. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 101 (7), 123–145, 2019.
- [28] LUKATSKAYA, M, R.; DUNN, B.; GOGOTSI, Y. Architectures for Future Hybrid Energy Storage. **Nature Communications** 7: 1–13. 2016
- [29] BAPTISTA, J. M.; SAGU, J. S.; KG, U. W.; LOBATO, K. State-of-the-art materials for high power and high energy supercapacitors: Performance metrics and obstacles for the transition from lab to industrial scale – A critical approach. **Chemical Engineering Journal**, 374 (2), 1153–1179, 2019.
- [30] GREENHALGH, E. S.; NGUYEN, S.; VALKOVA, M.; SHIRSHOVA, N.; SHAFFER, M. S. P.; KUCERNAK, A. R. J.A Critical Review of Structural Supercapacitors and

Outlook on Future Research Challenges. **Composites Science and Technology** 235 (November 2022): 109968, 2023

[31] SKELETON, SkelMod 162V 62F supercapacitor module. SkeletonTech, 2024. Disponível em: < <https://www.skeletontech.com/en/supercapacitor-modules>>. Acesso em: 29 de fev. de 2024.

[32] FENG, Y.; LIU, L.; LIANG, J.; YAO, W.; TIAN, B.; JIANG, C.; WU, W.. Ni(OH)₂/NiMoO₄ nanoplates for large-scale fully-printed flexible solid-state supercapacitors. **Journal of Power Sources**, 433 (2), 126676, 2019.

[33] LIU, L.; FENG, Y.; LIANG, J.; LI, S.; TIAN, B.; YAO, W.; WU, W. Structure-designed fabrication of all-printed flexible in-plane solid-state supercapacitors for wearable electronics. **Journal of Power Sources**, 425 (3), 195–203, 2019.

[34] WANG, Y.; XUELIANG, W.; YONGQIN, H.; TINGXI, L. Flexible Supercapacitor: Overview and Outlook.” **Journal of Energy Storage**, 42(July): 103053, 2021.

[35] DUBAL, D. P.; CHODANKAR, N. R.; KIM, D.; GOMEZ-ROMERO, P. Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics. **Chemical Society Reviews** 47: 2065–2129, 2018

[36] TANWILAISIRI, A.; XU, Y.; ZHANG, R.; HARRISON, D.; FYSON, J.; AREIR, M. Design and Fabrication of Modular Supercapacitors Using 3D Printing. **Journal of Energy Storage** 16: 1–7, 2018

[37] LIU, Y.; FENG, Y.; LIANG, J.; LI, S.; TIAN, B.; YAO, W.; WU, W. Structure-Designed Fabrication of All-Printed Flexible in-Plane Solid-State Supercapacitors for Wearable Electronics. **Journal of Power Sources** 425(March): 195–203. 2019

[38] SAGU, J. S.; YORK, N.; SOUTHEE, D.; WIJAYANTHA, k. G. U. Printed Electrodes for Flexible, Light-Weight Solid-State Supercapacitors - A Feasibility Study. **Circuit World** 41(2): 80–86, 2015.

[39] SAY, G. M.; BRETT, J. C.; EDBERG, J.; ROTH, S. V.; SODERBERG, D. L.; ENGQUIST, I.; BERGGREN, M. Scalable Paper Supercapacitors for Printed Wearable Electronics. **ACS Applied Materials and Interfaces** 14(50): 55850–63, 2022.

[40] FENG, y.; LIU, L.; LIANG, J.; YAO, W.; TIAN, B.; JIANG, C.; WU, W. Ni(OH)₂ / NiMoO₄ Nanoplates for Large-Scale Fully-Printed Flexible Solid-State Supercapacitors. **Journal of Power Sources** 433(May): 126676, 2019.

- [41] BROOKE, R.; AHLIN, J.; Hubscher, K.; HAGEL, OI.; STRANDBERG, J.; SAWATDEE, A.; EDBERG, J. Large-Scale Paper Supercapacitors on Demand. **Journal of Energy Storage** (50) 104191, 2022.
- [42] MENG, F.; Li, Q.; ZHENG, L. Flexible Fiber-Shaped Supercapacitors: Design, fabrication, and multi-functionalities. **Energy Storage Materials**. 8(April): 85–109, 2017.
- [43] YU, S.; PATIL, B.; AHN, H. Flexible , Fiber-Shaped Supercapacitors with Roll-Type Assembly. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 71: 220–27, 2019.
- [44] OVIEDO, I. R.; MENDEZ, N. A. N.; GOMEZ, M. P. G.; RODRIGUEZ, H. C.; MARTINEZ, A. R. Design of a physical and nontoxic crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogel. **International Journal of Polymeric Materials**, 57, 1095-1103, 2008.
- [45] AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, 6 (2), 105–121, 2015.
- [46] THAKUR, S.; SHARMA, B.; VERMA, A.; CHAUDHARY, J.; TAMULEVICIUS, S.; THAKUR, V. K. Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, 198, 143–159, 2018.
- [47] YONG, K.; MOONEY, D.J. Alginate: Properties and biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, 37 (1),106–126, 2012.
- [48] SHI, Z.; GAO, X.; ULLAH, M. W., U.; LI, S.; WANG, Q.; YANG, G. Electroconductive natural polymer-based hydrogels. **Biomaterials**, 111, 40–54, 2016.
- [49] DUCCI, M. Redox Reactions in Sodium Alginate Beads. **World Journal of Chemical Education** 7(2): 40–44, 2019.
- [50] ARMELIN, E.; PÉREZ-MADRIGAL, M. M.; ALEMÁN, C.; DÍAZ, D. D. Current status and challenges of biohydrogels for applications as supercapacitors and secondary batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, 4 (23), 8952–8968, 2016.
- [51] INAUDO, M. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. **Polymer international**, 57 (4),171–180, 2008.
- [52] TAM, S. K.; BILODEAU, S.; DUSSEAULT, J.; LANGLOIS, G.; HALLÉ, J. P.; YAHIA, L. H. Biocompatibility and physicochemical characteristics of alginate–polycation microcapsules. **Acta Biomaterialia**, 7 (4), 1683–1692, 2011

- [53] LING, L.; BAI, Y.; WANG, Z.; NI, Q.; CHEN, G.; ZHOU, Z.; WU, C. Remarkable Effect of Sodium Alginate Aqueous Binder on Anatase TiO₂ as High-Performance Anode in Sodium Ion Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 10 (6), 5560–5568, 2018.
- [54] ZENG, J.; WEI, L.; GUO, X. Bio-inspired high-performance solid-state supercapacitors with the electrolyte, separator, binder and electrodes entirely from: Kelp. **Journal of Materials Chemistry A**, 5 (48), 25282–25292, 2017.
- [55] ZHAO, J.; CHEN, Y.; YAO, Y.; TONG, Z. R.; LI, P. W.; YANG, Z. M.; JIN, S. H. Preparation of the polyelectrolyte complex hydrogel of biopolymers via a semi-dissolution acidification sol-gel transition method and its application in solid-state supercapacitors. **Journal of Power Sources**, 378 (12), 603–609, 2018
- [56] BENNACEF, C.; SYLVIE, D.; LAURENT, P.; STÉPHANE, D. Advances on Alginate Use for Spherification to Encapsulate Biomolecules. **Food Hydrocolloids** 118(March), 2021.
- [57] LEE, K.; DAVID, M. Alginate: Properties and Biomedical Applications. **Progress in Polymer Science** (Oxford) 37(1): 106–26, 2012.
- [58] KUHBECK, D.; MAYR, J.; HARING, M.; HOFMANN, M.; QUIGNARD, F.; DÍAZ, D. Evaluation of the Nitroaldol Reaction in the Presence of Metal Ion-Crosslinked Alginates. **New Journal of Chemistry** 39(3): 2306–15, 2015.
- [59] FUZLIN, A. F.; NAGAO, Y.; MISNON, I. I.; SAMSUDIN, A. S. Studies on Structural and Ionic Transport in Biopolymer Electrolytes Based on Alginate-LiBr. **Ionics** 26(4): 1923–38, 2020.
- [60] SOEDA, K.; YAMAGATA, M.; ISHIKAWA, M. Outstanding Features of Alginate-Based Gel Electrolyte with Ionic Liquid for Electric Double Layer Capacitors. **Journal of Power Sources** 280: 565–72, 2015.
- [61] OJHA, M.; HOUX, J. L.; MUKKABLA, R.; KRAMER, D.; WILLS, R. G. A.; DEEPA, M.; Lithium Titanate/Pyrenecarboxylic Acid Decorated Carbon Nanotubes Hybrid - Alginate Gel Supercapacitor." **Electrochimica Acta** 309: 253–63, 2019.
- [62] NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, 80, 1-37, 2016.

- [63] KURMAEV, E. Z.; MOEWES, A.; BUREEV O.G.; NEKRASOV I.A.; CHERKASHENKO V. M.; KOROTIN M.A.; Electronic structure of niobium oxides. **Journal of Alloys and Compounds**. 347:213-8, 2002.
- [64] LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, 38, 106-117, 2015.
- [65] FERNANDES, S. L.; ALBANO, L. G. S.; AFFONCO, L. J.; SILVA, J. H. D.; LONGO, E.; GRAEFF, C. F. de O. Exploring the Properties of Niobium Oxide Films for Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells. **Frontiers in Chemistry**, 7, 1–9, 2019.
- [66] YAN, L.; RUI, X.; CHEN, G; XU, W.; ZOU, G.; LUO, H. Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage. **Nanoscale**, 8, 8443-8465, 2016.
- [67] DI FRANCO, F.; BOCCHETTA, P.; SANTAMARIA, M.; DI QUARTO, F. Light induced electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on niobium oxide. **Electrochimica Acta**, 56 (2), 737–744, 2010.
- [68] MIRVAKILI, S.M.; MIRVAKILI, M. N.; ENGLEZOS, P.; MADDEN J. D. W.; HUNTER, I. W. High-Performance Supercapacitors from Niobium Nanowire Yarns. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 7 (25), 13882–13888, 2015.
- [69] TOLOSA, A.; KRÜNER, B.; FLEISCHMANN, S.; JÄCKEL, N.; ZEIGER, M.; ASLAN, M.; PRESSER, V.; Niobium carbide nanofibers as a versatile precursor for high power supercapacitor and high energy battery electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, 4 (41), 16003–16016, 2016.
- [70] LIM, E.; CHANGSHIN, J.; KIM, M. S.; KIM, M. H.; CHUN, J.; KIM, H.; LEE, J. High-Performance Sodium-Ion Hybrid Supercapacitor Based on Nb₂O₅@Carbon Core–Shell Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide Nanocomposites. **Advanced Functional Materials**, 26 (21), 3711–3719, 2016
- [71] ZHANG, Z.; CHOU, S.; GU, Q.; LIU, H.; OZAWA, K.; WANG, J. Enhancing the High Rate Capability and Cycling Stability of LiMn₂O₄ by Coating of Solid-State Electrolyte LiNbO₃. **ACS Appl. Material Interfaces**, 6 (24), 22155-22165, 2014.
- [72] YAUUCHI, N.; TAKEUCHI, M.; NAKAYAMA, M.; SHIIBA, H.; OGAWA, M.; NAKAYAMA, K.; OHTA, T.; ENDO, D.; OZAKI, T.; INAMASU, T.; SATO, K.; KOMABA,

S. High-capacity electrode materials for rechargeable lithium batteries: Li_3NbO_4 -based system with cation-disordered rocksalt structure. **Proceedings of National Academy of Science USA**, 112 (25), 7650-7655, 2015.

[73] GRIFFITH, K.; FORSE, A.; GRIFFIN, J.; GREY, C. High-Rate Intercalation without Nanostructuring in Metastable Nb_2O_5 Bronze Phases. **Journal of the American Chemical Society**, 138 (28), 8888-8899, 2016.

[74] SANTOS, I. C. M. S., LOUREIRO, L. H., SILVA, M. F. P., CAVALEIRO, A. M. V. Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides. **Polyhedron** 21: 2009-2015, 2002.

[75] LUCAS, J. M. F.; SORETO, T. S.; GAVINHO, S. R.; PREZAS, P. R.; SILVA, C. C.; SALES, A. J. M.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxide prepared by sol-gel using powder coconut water. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 30 (12), 11346-11353, 2019.

[76] CRUZ, J. A.; VOLNISTEM, E. A.; FERREIRA, R. F.; FREITAS, D. B.; SALES, A. J. M.; COSTA, L. C.; GRAÇA, M. P. F. Structural Characterization of Brazilian Niobium Pentoxide and Treatment to Obtain the Single Phase (H-Nb₂O₅). **Thermal Science and Engineering Progress** 25(January): 101015, 2021

[77] JIANLIN, L.; WU, Q.; WU, J. Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods. **Handbook of Nanoparticles** (1st Edition), Mahmood Aliofkhaezai (Ed.): pg. 1-28 New York City: Springer. 2015.

[78] HE, J.; HU, Y.; WANG, Z.; LU, W.; YANG, S.; WU, G.; WANG, Y.; WANG, S.; GU, H.; WANG, J. Hydrothermal growth and optical properties of Nb_2O_5 nanorod arrays. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, pg. 8185-8190, 2014.

[79] HAN, X.; MENG, WAN, X.; Sun, B.; ZHANG, Y.; SHEN, B.; GAO, J.; MA, Y.; ZUO, P. LOU, S.; YIN, G. Intercalation pseudocapacitive electrochemistry of Nb-based oxides for fast charging of lithium-ion batteries. **Nano Energy** 81, 105635, 2021.

[80] COME, J.; AUGUSTYN, V.; KIM, J. W.; ROZIER, P.; TABERNA P. L.; GOGOTSI, P.; LONG, J. W.; DUNN, B.; SIMON, P.; Electrochemical Kinetics of Nanostructured Nb_2O_5 Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, 161 (5) A718-A725, 2014.

[81] UPADHYAY, K. K.; CHA, G.; HILDBRAND, H.; SCHMUKI, P.; SILVA, T. M.; MONTEMOR, F. M.; ALTOMARE, M. Capacitance Response in an Aqueous Electrolyte

of Nb₂O₅ Nanochannel Layers Anodically Grown in Pure Molten O-H₃PO₄.” **Electrochimica Acta** 281: 725–37, 2018

[82] VICENTINI, R.; BERALDO R.; AGUIAR, J. P.; OLIVEIRA, F. E.; RUFINO, F. C.; LARRUDE, D. R. G.; DA SILVA, L. M.; ZANIN, H. Niobium Pentoxide Nanoparticles Decorated Graphene as Electrode Material in Aqueous-Based Supercapacitors: Accurate Determination of the Working Voltage Window and the Analysis of the Distributed Capacitance in the Time Domain. **Journal of Energy Storage** 44(July), 2021.

[83] REAL, C. G.; THAINES, E. H. N. S.; POCRIFKA, L. A.; FREITAS, R. G.; SINGH, G.; ZANIN, H. Freestanding Niobium Pentoxide-Decorated Multiwalled Carbon Nanotube Electrode: Charge Storage Mechanism in Sodium-Ion Pseudocapacitor and Battery. **Journal of Energy Storage** 52(PB): 104793, 2022.

[84] JÚNIOR, A. G. S.; ANTONINI, L. M.; SAMPAIO, E. j. P.; ANDRADE, A. M. H.; AGUZZOLI, C.; MALFATTI, C. F. Sodium Niobates and Protonic Niobates Nanowires Obtained from Hydrothermal Synthesis: Electrochemical Behavior in Aqueous Electrolyte. **Ceramics International** 48(2): 1522–31, 2022.

[85] ALVES, A. R.; COUTINHO, A. R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research** 18(1): 106–12, 2015

[86] GRILL, R.; GNADENBERGER, A. Niobium as mint metal: Production–properties–processing, **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 24 (4), pg. 275-282, 2006

[87] DEBLONDE, G.; WEIGEL, V.; BELLIER, Q.; HOUDARD, R.; DELVALLÉE, F.; BÉLAIR, S.; BELTRAMI, D. Selective recovery of niobium and tantalum from low-grade concentrates using a simple and fluoride-free process, **Separation and Purification Technology**, v. 162, pg. 180-187, 2016

[88] SALANECK, W. R.; FRIEND, R. H.; BRÉDAS, J. L. Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron–lattice coupling. **Physics Reports**, 319 (6), 231-251, 1999.

[89] YANG, X; TINGYANG, D.; ZHENGXI, Z.; YUN, L. Electrochemical synthesis of functional polypyrrole nanotubes via a self- assembly process. **Polymer**, 48, (14) 4021-4027, 2007.

- [90] GENIES, E. M.; BIDAN, G.; DIAZ, A. F. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 149, n. 1-2, p. 101-113, 1983.
- [91] DAI, T.; LU, Y. Water-Soluble Methyl Orange Fibrils as Versatile Templates for the Fabrication of Conducting Polymer Microtubules. **Macromol. Rapid Commun.**, 28 (5) 629-633, 2007.
- [92] GHOSH, S.; MAIYALAGAN, T.; BASU, R. N. Nanostructured conducting polymers for energy applications: towards a sustainable platform. **Nanoscale**, 8 (13), 6921-47, 2016.
- [93] CHO, S. I.; LEE, S. B. Fast Electrochemistry of Conductive Polymer Nanotubes: Synthesis, Mechanism, and Application. **Acc. Chem. Res.**, 41 (6), 699-707, 2007.
- [94] LIU, R.; CHO, S. I.; LEE, S. B. Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanotubes as Electrode Materials for a High-Powered Supercapacitor. **Nanotechnology**, 19 (21), 215-710, 2008.
- [95] HAN, Y.; DAI, L. Conducting Polymers for Flexible Supercapacitors. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 220 (3), 1-14, 2019.
- [96] SHOWN, I.; GANGULY, A.; CHEN, L.C.; CHEN, K.H. Conducting polymer-based flexible supercapacitor. **Energy Science and Engineering**, 3 (1), 1-25, 2015.
- [97] POONAM; SHARMA, K.; ARORA, A.; TRIPATHI, S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices. **Journal of Energy Storage**, 21 (1), 801-825, 2019.
- [98] MILLER, E. E.; HUA, Y.; TEZEL, F.H. Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, 20 (8), 30-40, 2018.
- [99] LI, P.; YANG, Y.; SHI, E.; SHEN, Q.; SHANG, Y.; WU, S.; WEI, J.; WANG, K.; ZHU, H.; YUAN, Q.; CAO, A.; WU, D. Core-Double-Shell, Carbon Nanotube@Polypyrrole@MnO₂ Sponge as Freestanding, Compressible Supercapacitor Electrode. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 6 (7), 5228-5234, 2014.
- [100] WANG, P.; ZHENG, Y.; BAIOMING, L. Preparation and electrochemical properties of polypyrrole/graphite oxide composites with various feed ratios of pyrrole to graphite oxide. **Synthetic Metals** 166 (2013) 33-39.

- [101] XAVIER, J. R. Synthesis and characterization of polypyrrole/graphitic carbon nitride/niobium pentoxide nanocomposite for high-performance energy storage applications. **J Appl Polym Sci.**; e55211, 2024.
- [102] WISLLER, M. Graphite and Carbon Powders for Electrochemical Applications. **Journal of Power Sources** 156(2): 142–50, 2006.
- [103] TERAN, F. E.; PERROT, H.; SEL, O. Carbon-Based Materials for Energy Storage Devices: Types and Characterization Techniques. **Physchem** 3(3): 355–84, 2023.
- [104] FALCAO, E. H. L.; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 82:523 – 531, 2007.
- [105] BURCHELI, T. D.; Carbon Materials for Advanced Technologies. United Kingdom: Activated Carbon, pages 454-508, 1999.
- [106] ZHANG, D.; TAN, C.; ZHANG, W.; PAN, W.; WANG, Q.; LI, L. Expanded Graphite-Based Materials for Supercapacitors: A Review. **Molecules** 27(3): 1–10, 2022.
- [107] KAN, K.; WANG, L.; PENG, Y.; ZHOU, W.; WANG, R.; LIN, Y.; SHI, K.; FU, H. 3D Interlayer nanohybrids composed of sulfamic-acid-doped PEDOT grown on expanded graphite for high performance supercapacitors. **ChemPlusChem**, 81,242 – 250, 2016.
- [108] YUKSEL, R.; UYSAL, N.; AYDINLI, A.; UNALAN, H. E. Paper Based, Expanded Graphite/Polypyrrole Nanocomposite Supercapacitors Free from Binders and Current Collectors. **Journal of The Electrochemical Society** 165(2): A283–90, 2018.
- [109] TAMBURRI, E.; ORLANDUCCI, S.; TOSCHI, F.; TERRANOVA, M. L.; PASSERI, D. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium. *Synthetic metals*, v.159, n.5-6, p.406. 2009
- [110] CAO, X. et al. Recent progress in multifunctional hydrogel-based supercapacitors. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 6, n. 3, p. 338–350, set. 2021.
- [111] HU, W. et al. Advances in crosslinking strategies of biomedical hydrogels. **Biomaterials Science**, v. 7, n. 3, p. 843–855, 2019.
- [112] KAITH, B. S. et al. Hydrogels: Synthesis, Classification, Properties and Potential Applications—A Brief Review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 12, p. 3827–3841, 21 dez. 2021.

[113] SUN, X. et al. Hydrogel-Based Sensor Networks: Compositions, Properties, and Applications—A Review. **ACS Applied Bio Materials**, v. 4, n. 1, p. 140–162, 18 jan. 2021.

[114] HU, C.; LU, W.; MATA, A.; NISHINARI, K.; FANG, Y. Ions-Induced Gelation of Alginate: Mechanisms and Applications. **International Journal of Biological Macromolecules** 177: 578–88, 2021.

[115] ZAZZALI, I.; AGUIRRE, C.; PIZONES, R.; SANTAGAPITA, P.; PERULLINI, M. Effects of pH, extrusion tip size and storage protocol on the structural properties of Ca(II)-alginate beads (2019) **Carbohydrate Polymers**. 206:749-756.

[116] ZHAO, Y.; WEI, S.; ZHIGANG, C.; TAO, W. Freeze-Thaw Induced Gelation of Alginates.” *Carbohydrate Polymers* 148: 45–51, 2016.

[117] YAN, L.; RUI, X.; CHEN, G.; XU, W.; ZOU, G.; LUO, H. Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage. **Nanoscale** 8: 8443–65, 2016.

[118] HRYNIEWICZ, B. M.; TOLERDO, L. B.; VIDOTTI, M. Harnessing energy from micropollutants electrocatalysis in a high-performance supercapacitor based on PEDOT nanotubes. **Applied Materials Today**, 18, 100538, 2020.

[119] NAGARAJU, P.; VASUDEVAN, R.; ALSALME, A.; ALGHAMDI, A.; ARIVANANDHAN, M.; JAYAVEL, R. Surfactant-Free Synthesis of Nb₂O₅ Nanoparticles Anchored Graphene Nanocomposites with Enhanced Electrochemical Performance for Supercapacitor Electrodes. **Nanomaterials**, 10, 1, 2020

[120] COME, J.; AUGUSTYN, V.; KIM, J.; ROZIER, P.; TABERNA, P.; GOGOTSI, P.; LONG, J.; DUNN, B.; SIMON, P. Electrochemical Kinetics of Nanostructured Nb₂O₅ Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**. 161. A718-A725. 2014

[121] XIAOLAN D.; YUGI J.; ZENGXI W.; MINGLEI M.; RAMYAKRISHNA P.; HONGXIA W.; CAIYUN W.; JINPING L.; JIANMIN M. Flexible quasi-solid-state dual-ion asymmetric supercapacitor based on Ni(OH)₂ and Nb₂O₅ nanosheet arrays. **Green Energy & Environment**. 4, 4, 382-390, 2019.

[122] WANG, Y.; CHEN, F.; LIU, Z.; TANG, Z.; YANG, Q.; ZHAO, Y.; DU, S.; CHEN, Q.; ZHI, C. Highly Elastic and Reversibly Stretchable All-Polymer Supercapacitor. **Angewandte Chemie - International Edition** 58(44): 15707–11, 2019.

- [123] GÓMEZ, DAZA, C.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. The Effect of the Synthesis Conditions on Structure and Photocatalytic Activity of Nb₂O₅ Nanostructures. **Processing and Application of Ceramics** 12(3): 218–29, 2018.
- [124] WOLFART, F.; HRYNIEWICZ, B.; MARCHESI, L.; ORTH, E.; DUBAL, D.; ROMERO-GÓMEZ, VIDOTTI, M. Direct Electrodeposition of Imidazole Modified Poly(Pyrrrole) Copolymers: Synthesis, Characterization and Supercapacitive Properties. **Electrochimica Acta** 243: 260–69, 2017.
- [125] RAVICHANDRAN, S.; NAGARAJAN, S.; KOKIL, A.; PONRATHNAM, T.; BOULDIN, R.. BRUNO, F.; SAMUELSON, L.; KUMAR, J. Micellar Nanoreactors for Hematin Catalyzed Synthesis of Electrically Conducting Polypyrrole. **Langmuir** 28(37): 13380–86, 2012
- [126] SANTOS, M.; BROLO, A.; GIROTTO, E. Study of Polaron and Bipolaron States in Polypyrrole by in Situ Raman Spectroelectrochemistry. **Electrochimica Acta** 52(20): 6141–45, 2007.
- [127] KAUR, G.; ADHIKARI, R.; CASS, P.; BROW, M.; GUNATILLAKE, P. Electrically Conductive Polymers and Composites for Biomedical Applications. **RSC Advances** 5: 37553–67, 2015
- [128] ASSELIN, E., AHMED, T. M., & ALFANTAZI, A. (2007). Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95°C. **Corrosion Science**, 49, pp. 694-710.
- [129] MILAZZO, G.; CAROLI, S.; BRAUN, R. D.; Tables of Standard Electrode Potentials. **Journal of the Electrochemical Society**, 125, 6, 1978.
- [130] HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; THOMAS, B. J.; CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready Reference Book of Chemical and Physical Data. 95th Edition, 2015
- [131] KIRANA, K. GANGADHAR, V.; PRASAD, G. Synthesis and Characterization of Multi Functional NaNbO₃-KNbO₃ Mixed Ceramics. **Materials Today: Proceedings** 11: 971–79, 2019.
- [132] ZHANG, D.; SHI, F.; CHENG, J.; YANG, X.; YAN, E.; CAO, M. Preparation and Characterization of Orthorhombic NaNbO₃ Long Bar. **Ceramics International** 40 (9): 14279–85, 2014.
- [133] GOH, G. K. L.; LANGE, F. F.; HAILE, S. M. LEVI, C. G. Hydrothermal Synthesis of KNbO₃ and NaNbO₃ Powders. **J. Mater. Res.** 18(2): 338–45, 2003.

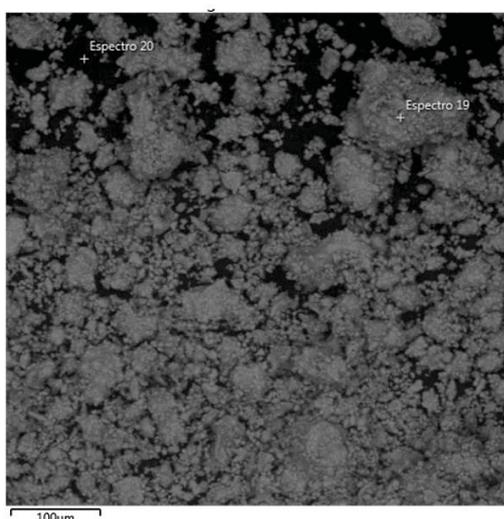
- [134] KOHLENBACH, N. D.; KIJATKIN, C.; KÖNIG, M.; HAASE, M.; IMLAU, M.; KÖMPE. The Role of Cations in Hydrothermal Synthesis of Nonlinear Optical Sodium Niobate Nanocrystals. **Nanoscale** 12(37): 19223–29, 2020.
- [135] KIM, J. W.; AUGUSTYN, V.; DUNN, B. The Effect of Crystallinity on the Rapid Pseudocapacitive Response of Nb₂O₅. **Advanced Energy Materials** 2(1): 141–48, 2012.
- [136] JEHNG, J. M.; WACHS, I. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. **Chemistry of Materials** 3(1): 100–107, 1991.

APÊNDICE I: CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO (Nb_xO_y) VIA MEV, EDS E ESPECIFICAÇÃO CONFORME FABRICANTE CBMM (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO)

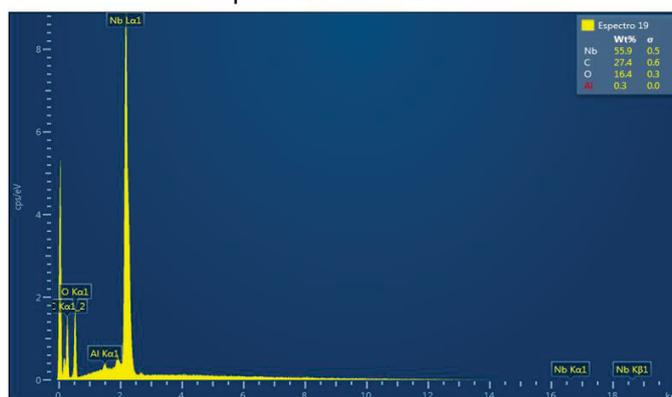
- i) EDS Reagente óxido de nióbio (Nb_xO_y) proveniente do fabricante CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração)

Reagente pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) da CBMM (Companhia Brasileira Metalurgia e Mineração)

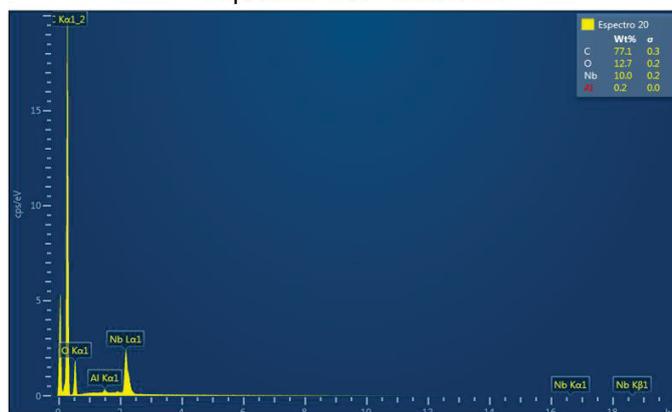
MEV



Espectro EDS - Ponto 19



Espectro EDS - Ponto 20





Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

Córrego da Mata S/N - Araxá - MG
38.183-970 - Brasil
Tel: +55 (34) 3669-3000- Fax: +55 (34) 3669-3300

Relatório de Análise

Data: 14.02.2020
Nº Relatório: 29685
Versão: 1
Produto: Óxido de Niobio Grau Otico
Pedido: AD08418
Lote: 0000003230
Quantidade (kg): 0,50
Nº Labware: NA
Cliente: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA



Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

Córrego da Mata S/N - Araxá - MG
38.183-970 - Brasil
Tel: +55 (34) 3669-3000- Fax: +55 (34) 3669-3300

Elemento	Resultado	Data Análise	LQ	Método
Ta (ppm)	1047	14.02.2020	305	ITL-AIMS-03
Fe (ppm)	4,3	14.02.2020	1,0	ITL-AIMS-03
Si (ppm)	<30	14.02.2020	30	ITL-AICP-15
Al (ppm)	<3	14.02.2020	2,5	ITL-AIMS-03
LOI (%)	0,2	14.02.2020	0,01	ITL-ACS-04
Cr (ppm)	<1	14.02.2020	0,6	ITL-AIMS-03
Mn (ppm)	<1	14.02.2020	0,6	ITL-AIMS-03
Co (ppm)	<1	14.02.2020	0,6	ITL-AIMS-03
Cu (ppm)	<1	14.02.2020	0,5	ITL-AIMS-03

Legenda:

-- = Não Analisado

NA = Não Aplicado

LQ = Limite de Qualificação

Nota:

1 - Metodologia de Análise:

ITL-ACS-04 (Análise de Umidade)

ITL-AICP-15 (Emissão Atômica ICP-OES)

ITL-AIMS-03 (Análise por ICP-MS)

2 - Os resultados relatados se referem apenas à totalidade do lote.

3 - O certificado só pode ser reproduzido completamente.

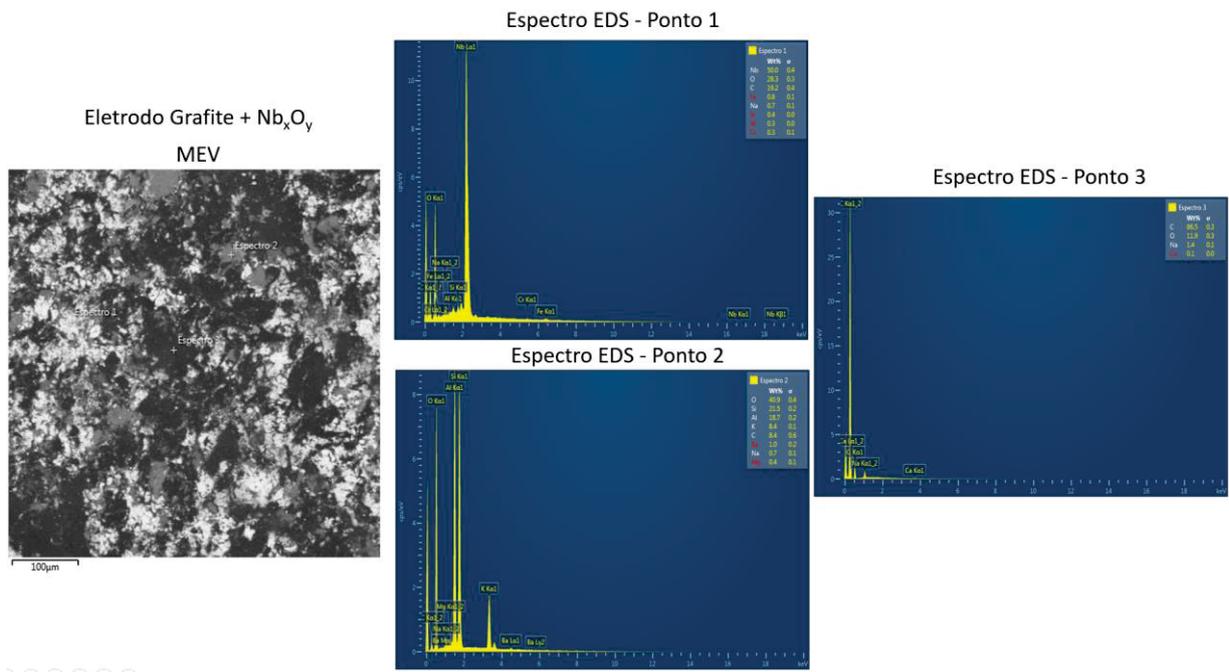
Nº Relatório: 29685 V.1

CBMM - Informação Restrita

Página: 2/2


Responsável: CLEBER REINALDO DA CUNHA
Cargo: ANALISTA SÊNIOR
Registro: CRQ 02411797 2ª Região

ii) EDS Eletrodo de Grafite e Nb_xO_y prensado em malha de aço

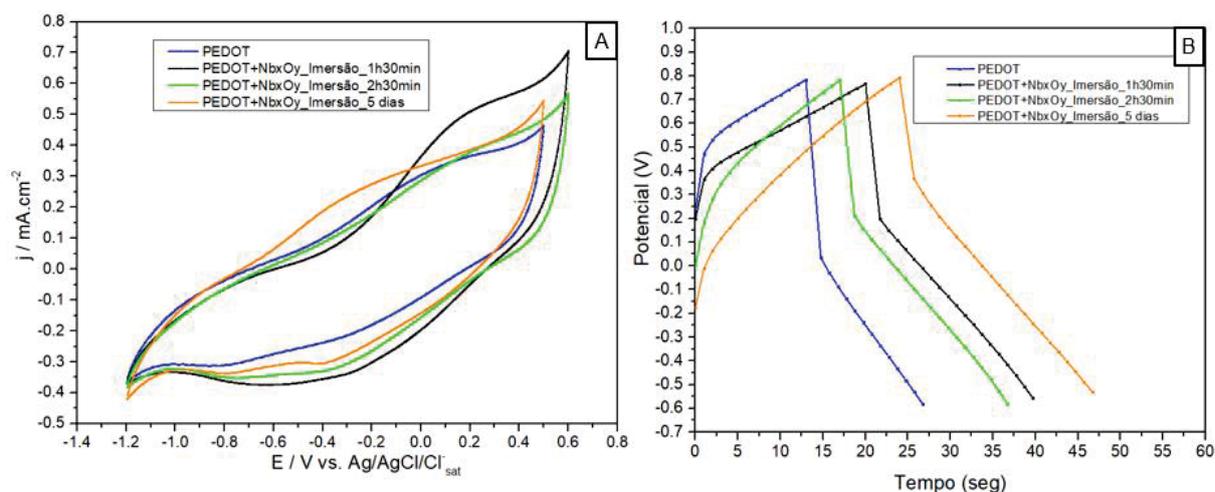


APÊNDICE II: SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE PEDOT E PEDOT/NB_xO_y

A síntese de (nano)tubos/glóbulos de PEDOT é realizada com a utilização de alaranjado de metila como *hard template* para polimerização. Em pH abaixo de 3,1, o alaranjado de metila adquire duas cargas opostas em sua estrutura promovendo interações intramoleculares e formando precipitados, estes atuam como *hard templates* durante a polimerização do PEDOT e obtendo assim a estrutura de (nano)tubos/glóbulos durante a síntese. Tal metodologia foi desenvolvida por Hryniewicz e Vidotti [9] e replicada neste trabalho afim de se estudar a influência da agregação de Nb_xO_y neste material. A agregação do Nb_xO_y foi realizada por adsorção através da imersão do eletrodo previamente com (nano)tubos/glóbulos PEDOT (*dip coating*) em dispersão de Nb_xO_y em água destilada previamente submetida a processo ultrassônico. Foram avaliados diferentes tempos de imersão de 1h30, 2h30 e após 5 dias com objetivo de realizar avaliação preliminar da possível detecção sinal eletroquímico proveniente da adsorção do Nb_xO_y na superfície do eletrodo.

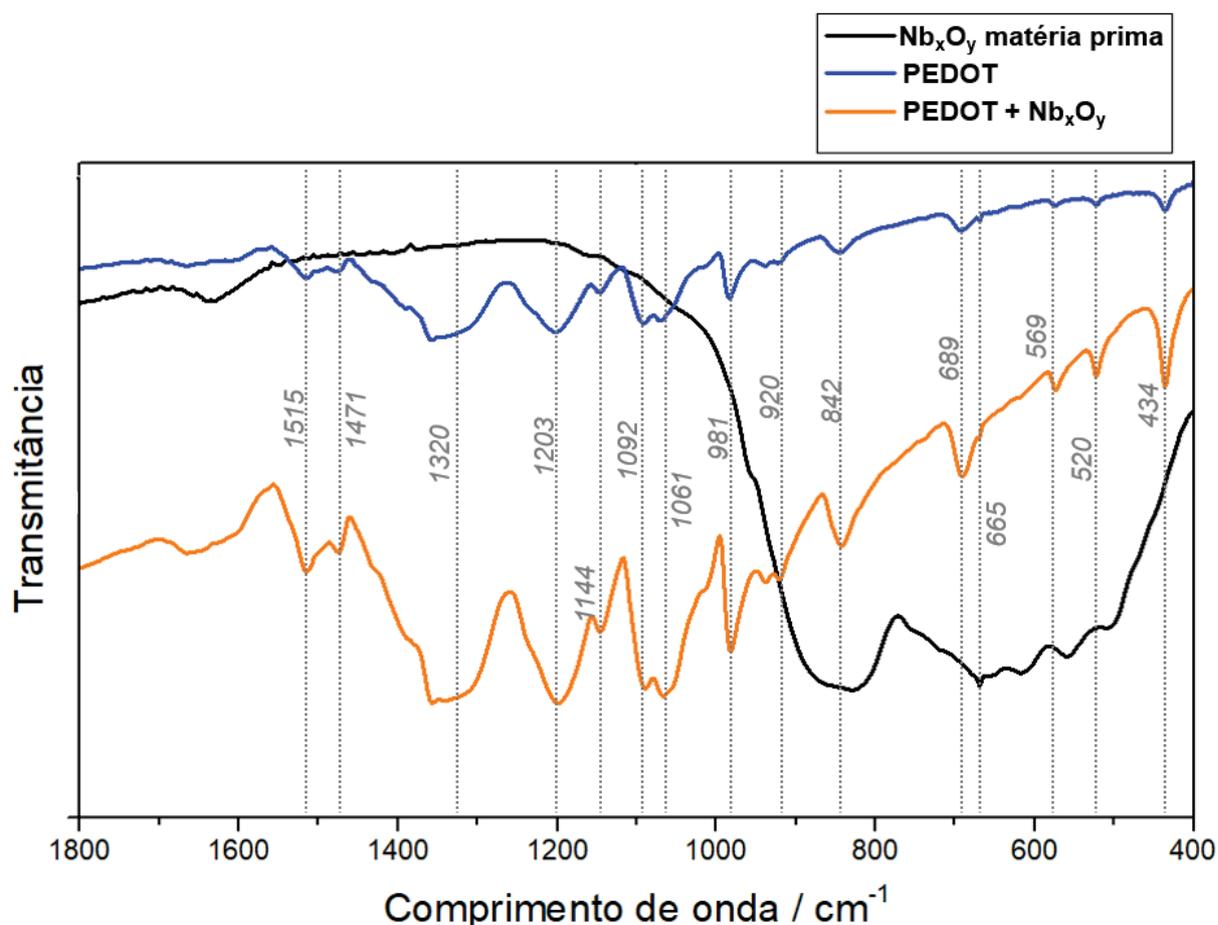
A **FIGURA II-1** mostra o resultado da caracterização eletroquímica em eletrólito aquoso (Na₂SO₄ 0,5M) via voltametria cíclica a 20 mV s⁻¹ [**FIGURA II-1 (A)**] e primeiro ciclo de carga e descarga a 1,0 mA.cm⁻² [**FIGURA II-1 (B)**]. A presença do Nb_xO_y provoca um leve aumento no sinal de corrente, não evidenciando novos picos redox e mantendo o perfil voltamétrico do sistema. Entretanto, em relação a curva galvanostática de carga e descarga (GCD), observa-se a redução da queda ôhmica, aumento tanto do tempo de carregamento e quanto descarregamento em relação ao sistema apenas no PEDOT.

FIGURA II-1: Caracterização eletroquímica em Na₂SO₄ 0,5M da agregação por adsorção de Nb₂O₅ em 1h30 min, 2h30min e 5 dias do eletrodo com (nano)tubos/glóbulos PEDOT imerso em dispersão de 0,5 g L⁻¹ Nb_xO_y. (A) Voltametria cíclica a 20 mV.s⁻¹ (B) Curvas de carga e descarga a 1,0 mA.cm⁻².



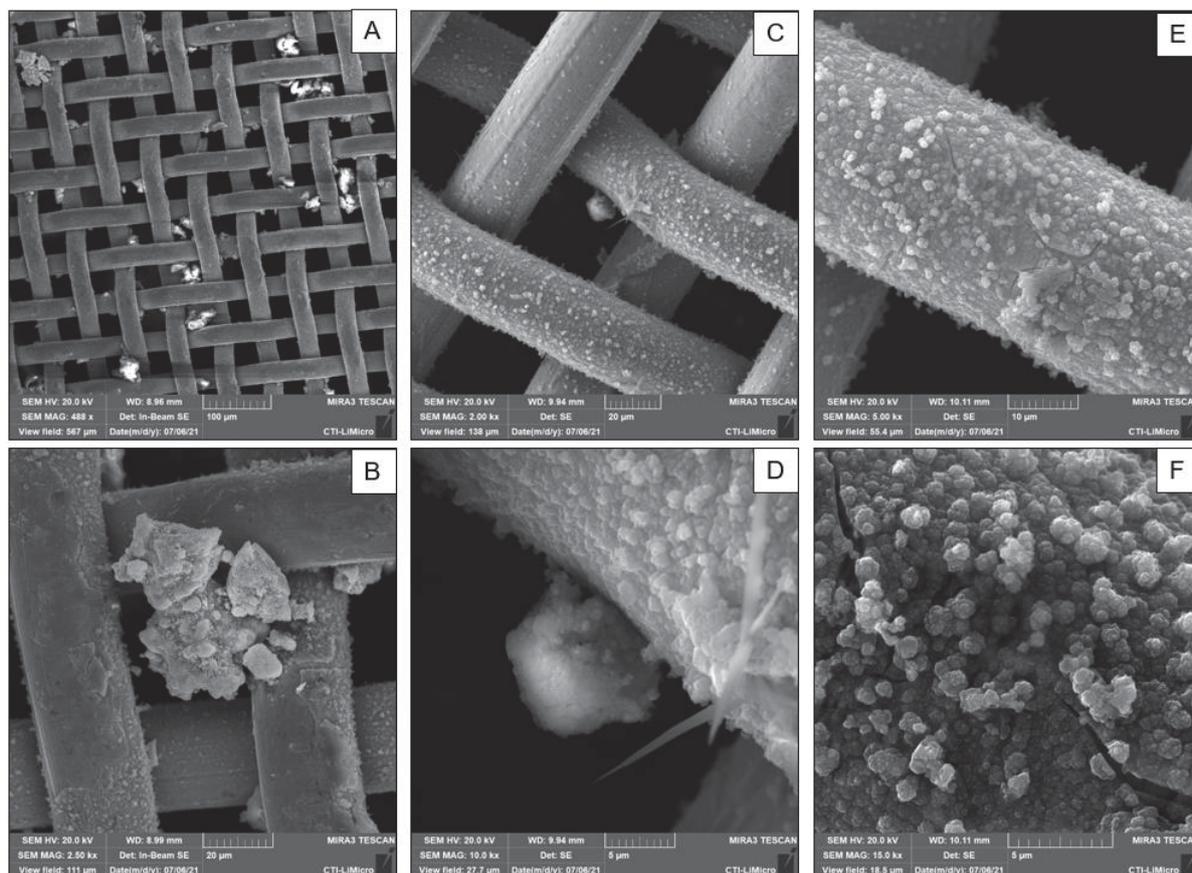
Análises via FTIR (**FIGURA II-2**) nos eletrodos com PEDOT/Nb_xO_y também foram realizadas pôde ser evidenciado que não ocorreu a formação de novos grupos funcionais durante a agregação do Nb_xO_y ao eletrodo previamente sintetizado com PEDOT. Em relação as bandas encontradas no FTIR, baseado em análises e similaridades com outros estudos na literatura em relação as vibrações moleculares, sugere-se que a grande maioria das bandas encontradas no eletrodo PEDOT/Nb_xO_y, são provenientes de vibrações moleculares do PEDOT, uma vez que não é possível evidenciar alguma banda específica do Nb_xO_y (espectro preto) no eletrodo com pentóxido de nióbio (espectro verde). Analisando as vibrações moleculares identificadas no FTIR, sugere-se que em 1515 cm⁻¹ a banda esteja relacionada ao alongamento assimétrico da ligação C=C e em 1320 cm⁻¹ o alongamento entre anéis do PEDOT pela vibração da ligação C-C. As bandas na região entre 1203 cm⁻¹ e 1061 cm⁻¹ estejam relacionadas a flexão do grupo etileno C-O-C e as bandas na região entre 981 cm⁻¹ e 689 cm⁻¹ devido ao alongamento de anéis com grupo tiofeno C-S-C [118]. Em relação à matéria prima Nb_xO_y, é possível observar larga banda entre 900 e 800 cm⁻¹ sugerindo o alongamento da ligação Nb=O. A região entre 569 cm⁻¹ e 434 cm⁻¹ sugere-se o estiramento do Nb-O-Nb [119].

FIGURA II-2: Espectro FTIR da matéria prima Nb_xO_y, eletrodo apenas com PEDOT, eletrodo com PEDOT/Nb_xO_y.



As imagens de MEV realizada nos eletrodos PEDOT/Nb_xO_y (**FIGURA II-3**) evidenciam a discrepância significativa do tamanho das moléculas de PEDOT [estruturas globulares e menores nas **FIGURAS II-3 (C), (D), (E) e (F)** em relação Nb_xO_y [agregados maiores distribuídos pela malha de aço nas **FIGURAS II-3 (A), 25 (B) e 25 (D)**]. Esse fato indica que apenas a imersão dos eletrodos com PEDOT em dispersão de Nb_xO_y não é eficiente para o nivelar o tamanho das partículas entre PEDOT e Nb_xO_y, consequentemente apresentando risco dessa configuração eletrodo não ter estabilidade pela baixa agregação dos materiais. Com esse resultado, a melhoria do método de dispersão do Nb_xO_y durante a síntese visando a dopagem mais eficiente ao PEDOT se faz necessária. Desse modo, a fim de tentar melhorar a agregação desses materiais, foi adotada a estratégia de realizar a polimerização do monômero EDOT em dispersão que já estivesse presente o Nb_xO_y, os resultados dessa estratégia são apresentados no **APÊNDICE III** com a síntese de PEDOT:PSS e Nb_xO_y.

FIGURA II-3: Imagens MEV dos eletrodos com PEDOT/ Nb_xO_y . (A) Visão geral eletrodo PEDOT/ Nb_xO_y com 2h30 de imersão. (B) Partícula de Nb_xO_y . (C) Partícula de Nb_xO_y e glóbulos de PEDOT. (D) Ampliação da imagem (C) e detalhe da partícula de Nb_xO_y . (E) Glóbulos de PEDOT. (F) Ampliação e detalhe dos glóbulos de PEDOT.



APÊNDICE III: SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE PEDOT:PSS E PEDOT:PSS/Nb_xO_y

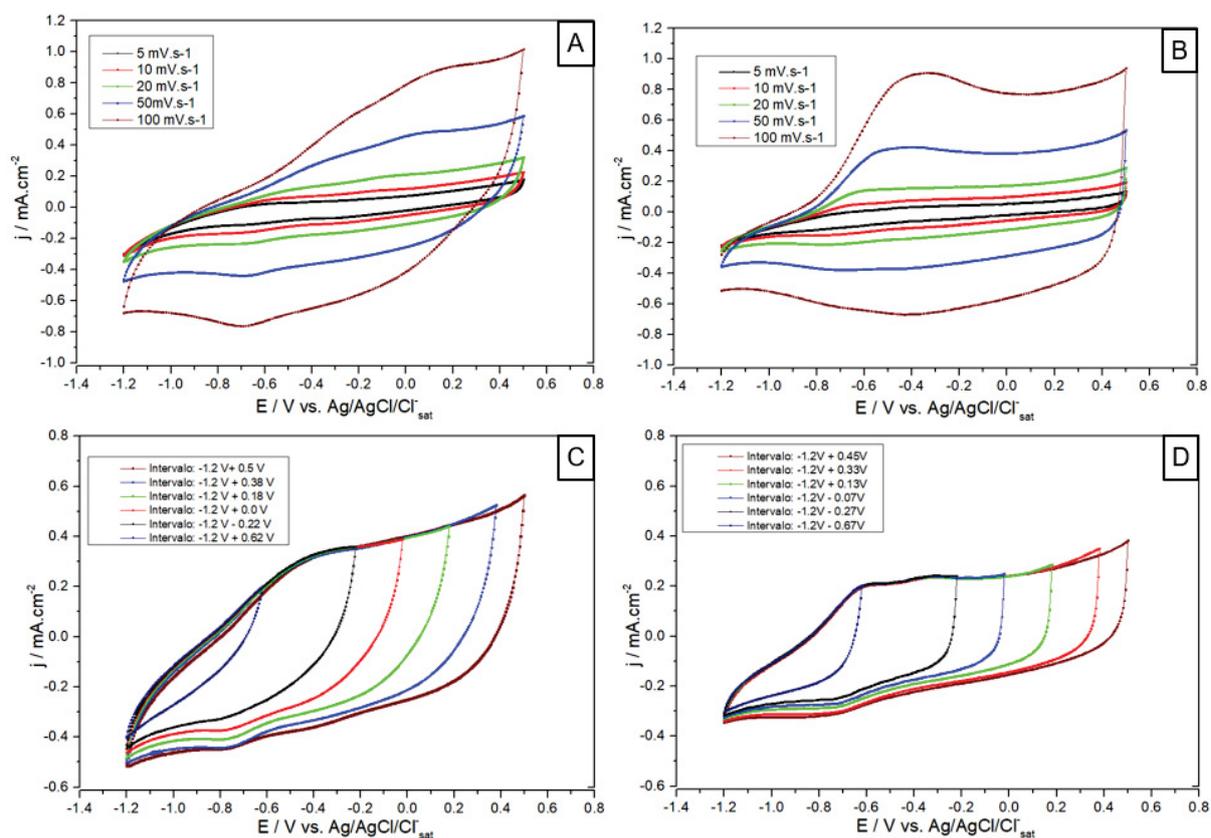
A estratégia de agregação do Nb_xO_y por adsorção ao PEDOT apenas através da imersão (*dip coating*) do eletrodo previamente sintetizado com (nano)tubos/glóbulos de PEDOT (método de *hard template* com alaranjado de metila) se mostrou ineficiente quanto ao nivelamento do tamanho das partículas entre PEDOT e Nb_xO_y, vide imagens MEV no **APÊNDICE II (FIGURA II-3)**. Afim de otimizar a dispersão do Nb_xO_y e melhorar agregação com o PEDOT, foi adotada a síntese do PEDOT a partir da dispersão do monômero EDOT em PSS⁻ (poliestireno sulfonato de sódio) [118], com e sem a presença do Nb_xO_y disperso.

A **FIGURA III-1** elucida as caracterizações eletroquímicas em eletrólito aquoso (Na₂SO₄ 0,5M) dos eletrodos com PEDOT:PSS em relação ao PEDOT:PSS/Nb_xO_y via voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura [**FIGURAS III-1 (A) e III-1 (B)**], estudo de janelas de potencial em 50 mV s⁻¹ afim de avaliar potenciais picos redox adicionais com a presença do Nb_xO_y [**FIGURAS III-1 (C) e III-1 (D)**], comparativo dos eletrodos em voltametria cíclica a 50 mV s⁻¹ [**FIGURA III-1 (E)**] e no 5º ciclo da curva carga e descarga com 1mA cm⁻² [**FIGURA III-1 (F)**]. É possível observar nas voltametrias cíclicas a presença do Nb_xO_y um potencial pico de oxidação entre -0,6 V e 0,2 V referente a oxidação e redução entre -0,8 V e -0,6 V (sobreposição com pico redox PEDOT) referente a reação redox faradaica do pentóxido de nióbio [120, 121], e novamente na curva de GCD, observa-se a redução significativa da queda ôhmica, aumento tanto do tempo de carregamento, quanto descarregamento quando PEDOT está dopado com Nb_xO_y.

Após a caracterização eletroquímica, os eletrodos foram caracterizados em MEV (**FIGURA III-2**), onde banda de absorção do nióbio no EDS pôde ser detectado apenas no eletrodo que continha Nb_xO_y em sua composição. A morfologia dos materiais depositados na malha de aço tanto do eletrodo de PEDOT:PSS [**FIGURA III-2 (A)**] quanto no de PEDOT:PSS + Nb_xO_y [**FIGURA III-2 (B)**] foram muito similares, a única diferença encontrada foi que a presença de nióbio na composição apresentou um pouco mais de rugosidade quando comparada ao eletrodo apenas com PEDOT:PSS. Esse resultado evidencia que a estratégia de síntese via dispersão de

todas as substâncias em meio aquoso e posteriormente a realização da polimerização do monômero (nesse caso via eletrodeposição) melhorou significativamente a agregação deste polímero condutor com o Nb_xO_y .

FIGURA III-1: Caracterização eletroquímica em Na_2SO_4 0,5M eletrodos flexíveis com PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/ Nb_xO_y (A) Voltametria cíclica em diferentes velocidade de varredura PEDOT:PSS (B) Voltametria cíclica em diferentes velocidade de varredura PEDOT:PSS/ Nb_xO_y . (C) Voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} com intervalos de potencial PEDOT:PSS (D) Voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} com intervalos de potencial PEDOT:PSS/ Nb_xO_y . (E) Comparativo voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/ Nb_xO_y (F) Comparativo 1º ciclo carga e descarga a $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/ Nb_xO_y .



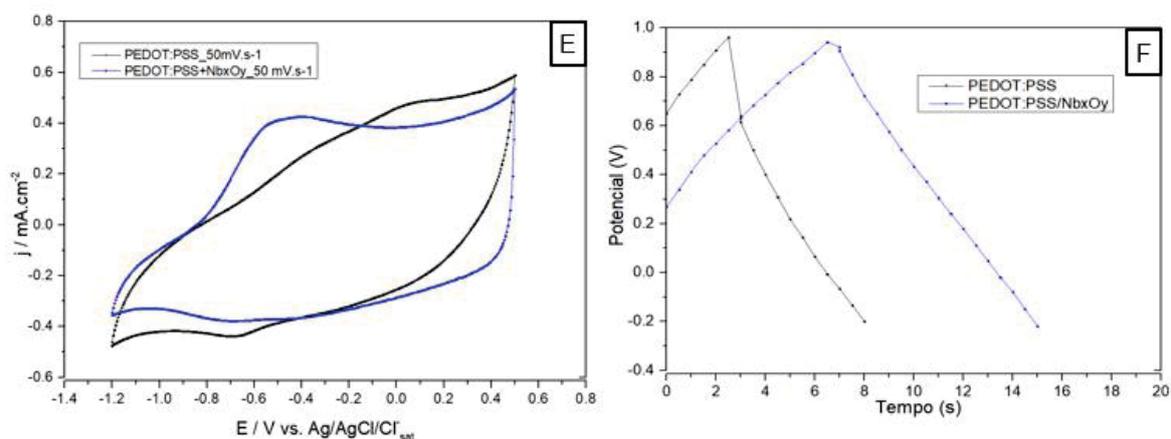
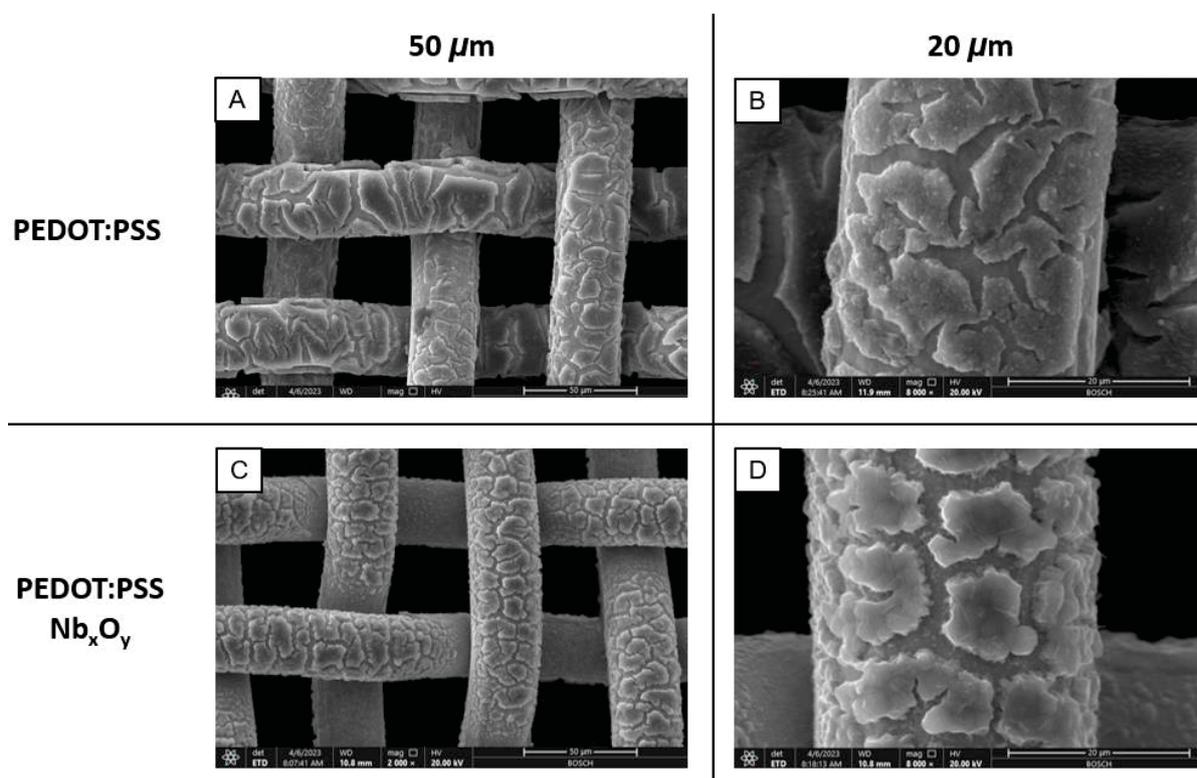


FIGURA III-2: Imagens MEV dos eletrodos após a caracterização eletroquímica em com (A - B PEDOT:PSS; (C-D) PEDOT:PSS/Nb_xO_y.



Dentre os experimentos realizados e resultados obtidos com a agregação de PEDOT e Nb_xO_y, a síntese com utilização do PSS (poliestireno sulfonato de sódio) no meio para dispersar o monômero e Nb_xO_y foi a que se obteve melhor resultado. Entretanto do ponto de vista de elucidar um método simples visando *scale-up* (escala de fabricação piloto/seriada) de supercapacitores flexíveis (objetivo final desse projeto de

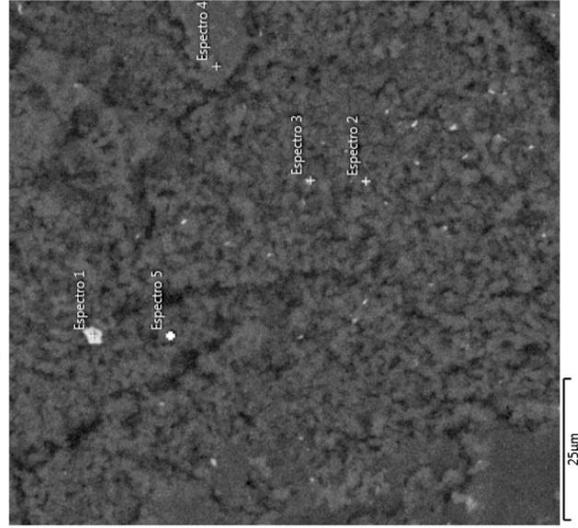
pesquisa) essa síntese é extremamente morosa. São necessários aproximadamente 7 dias sob agitação magnética com ciclos diários de 15 minutos em bancada de ultrassom até que o EDOT se disperse completamente e apresente aspecto visual homogêneo quando em presença de Nb_xO_y e PSS^- no meio, apresentando também baixa repetitividade de resultados nas caracterizações eletroquímicas. Tais comportamentos mostram a dificuldade de dispersar esses dois materiais em ambiente aquoso, visto que são insolúveis em água. Mediante a esses aspectos e aprendizado até aqui, foi decidido seguir o estudo da agregação do Nb_xO_y com polipirrol mediante outras estratégias de síntese, apresentadas na seção 4.2.

APÊNDICE IV: ESPECTROS EDS ELETRODOS PENSADOS VIA SÍNTESE QUÍMICA PPI E PPI/NBxOy

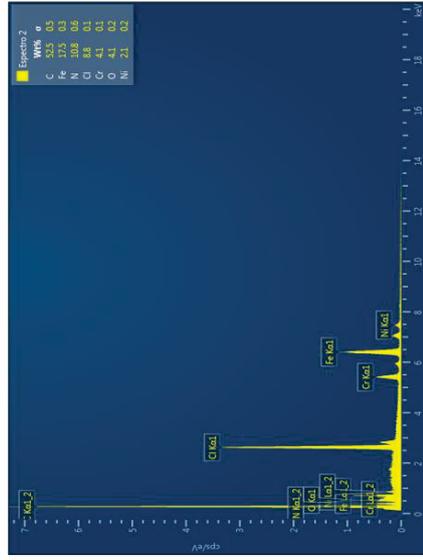
- i) Espectro EDS do eletrodo com Polipirrol (PPI) prensado após síntese química

Eletrodo Prensado Polipirrol

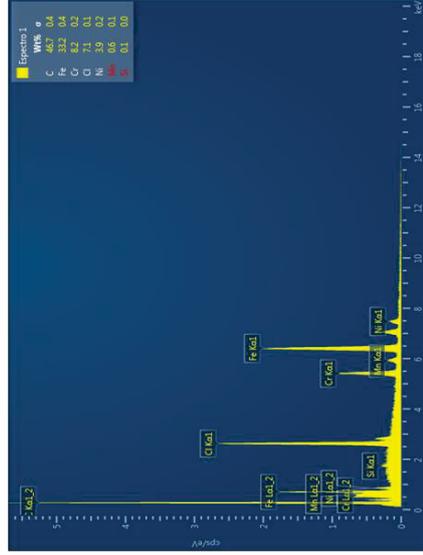
Imagem de Elétrons



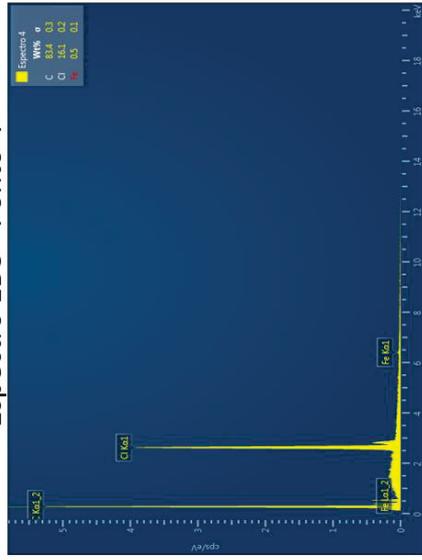
Espectro EDS - Ponto 2



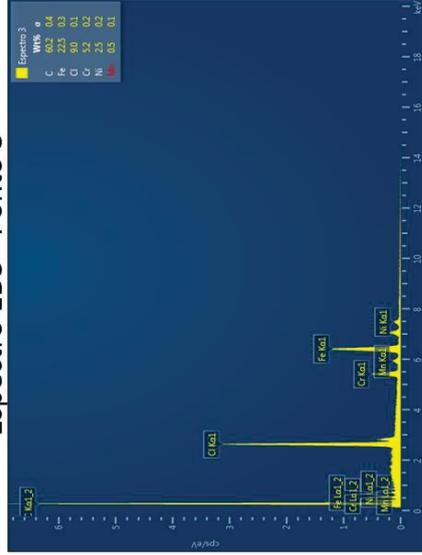
Espectro EDS - Ponto 1



Espectro EDS - Ponto 4



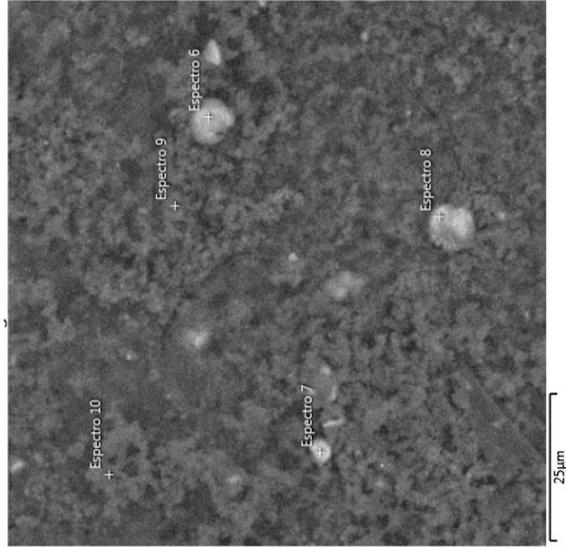
Espectro EDS - Ponto 3



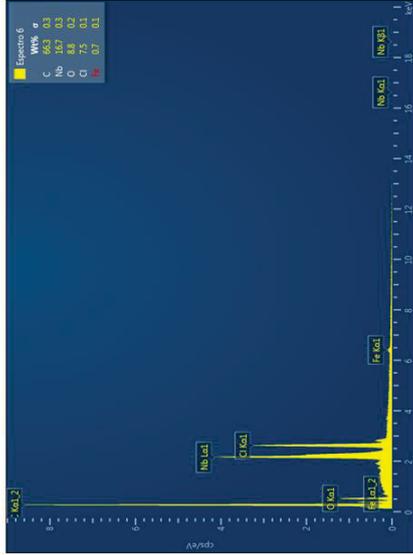
ii) Espectro EDS do eletrodo com Polipirrol (PPI) + Nb_xO_y prensado após síntese química

Eletrodo Prensado Polipirrol + Nb_xO_y

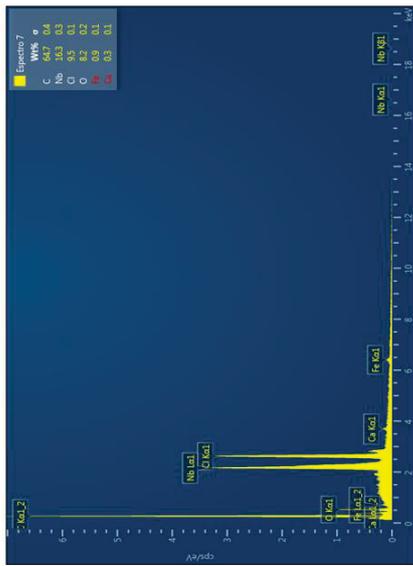
Imagem de Elétrons



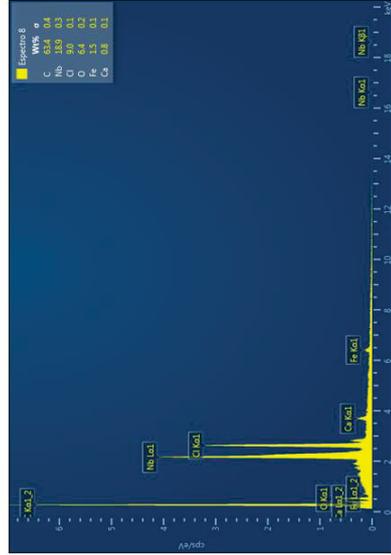
Espectro EDS - Ponto 6



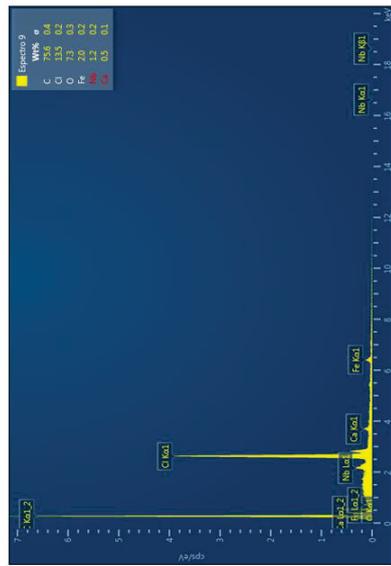
Espectro EDS - Ponto 7



Espectro EDS - Ponto 8



Espectro EDS - Ponto 9

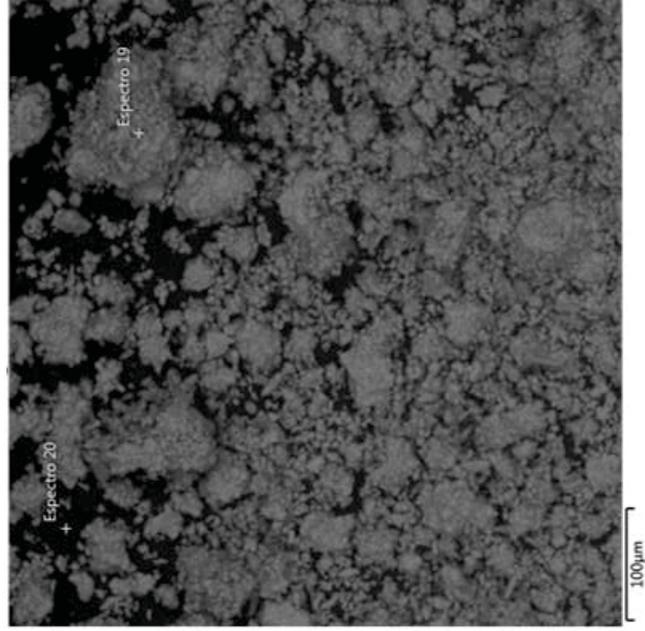


APÊNDICE V: ESPECTROS EDS ELETRÓDOS PENSADOS EM MALHA DE AÇO BASEADOS EM GRAFITE, POLIPIRROL E Nb_xO_y

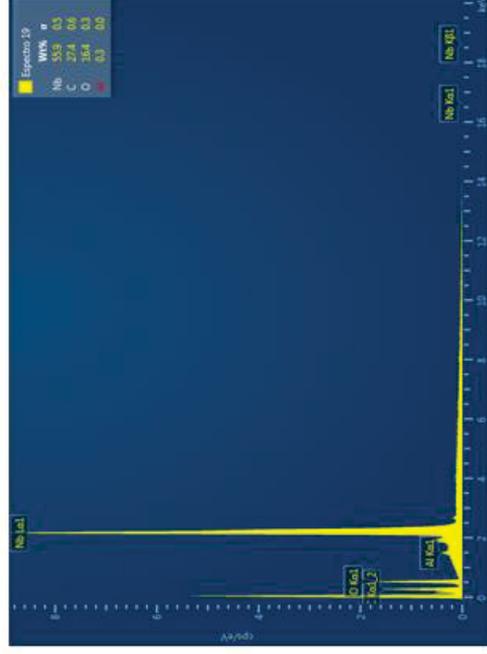
- i) Espectro EDS matéria prima Nb_xO_y

Matéria Prima Nb_xO_y

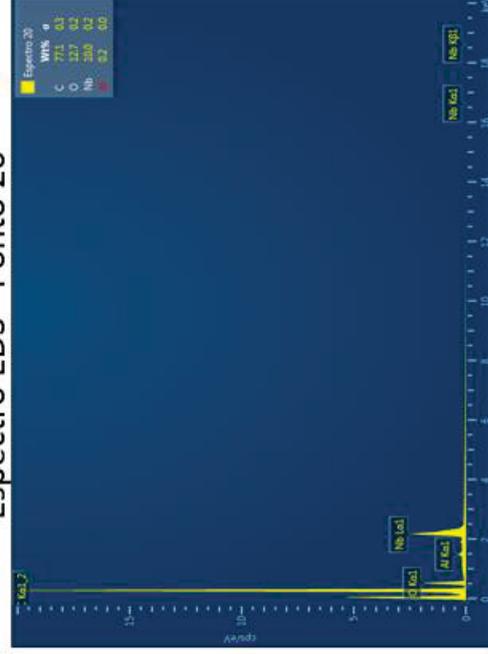
Imagem de Elétrons



Espectro EDS - Ponto 19



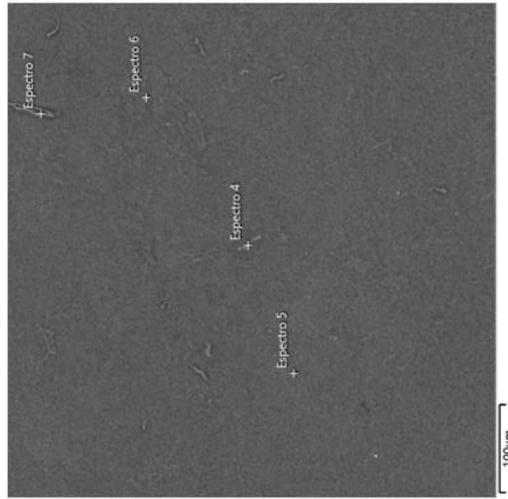
Espectro EDS - Ponto 20



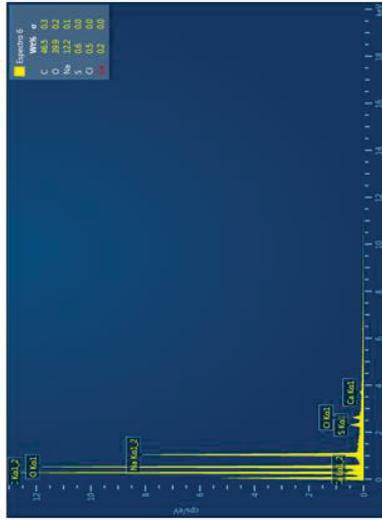
ii) Espectro EDS do eletrodo prensado em malha de aço com Grafite

Eletrodo Prensado em malha de aço com Grafite

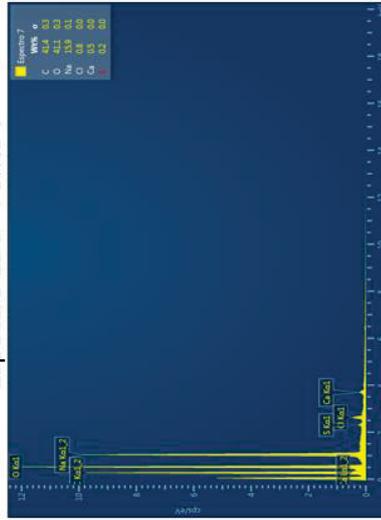
Imagem de Elétrons



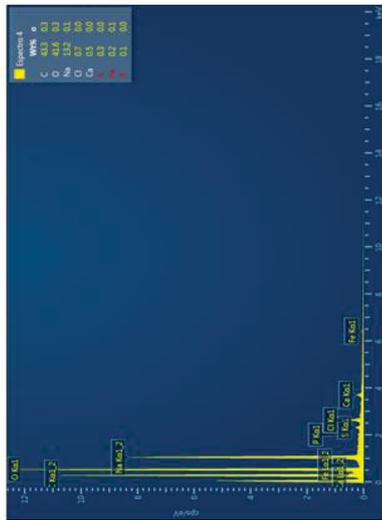
Espectro EDS - Ponto 6



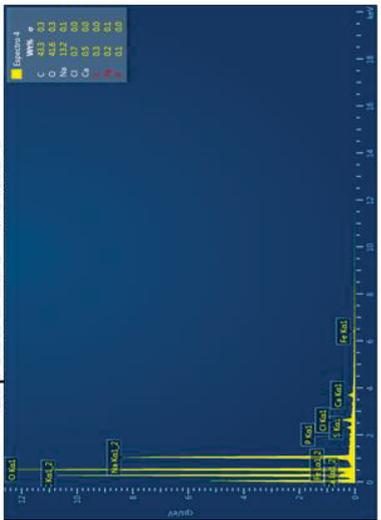
Espectro EDS - Ponto 7



Espectro EDS - Ponto 4



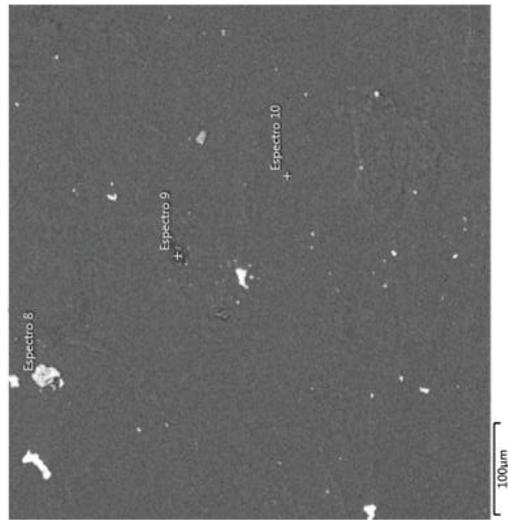
Espectro EDS - Ponto 5



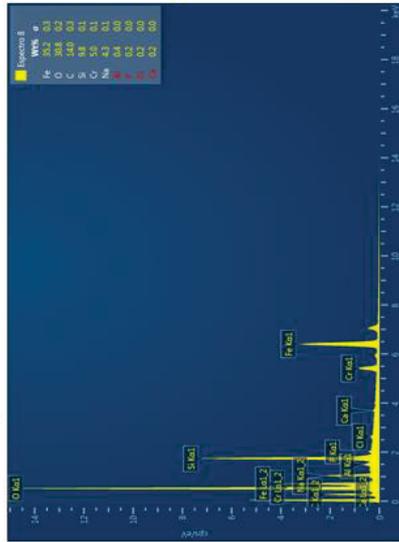
iii) Espectro EDS do eletrodo prensado em malha de aço com Grafite + Polipirrol

**Eletrodo Prensado em malha de aço
Grafite + Polipirrol**

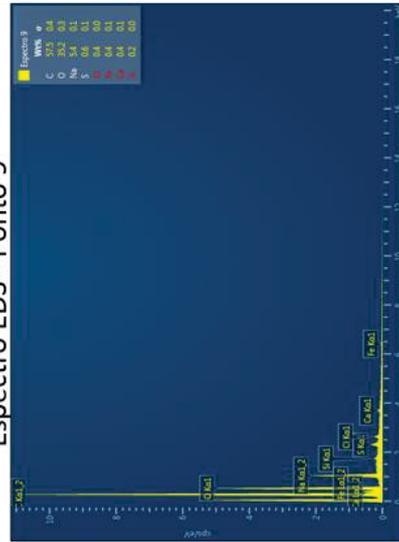
Imagem de Elétrons



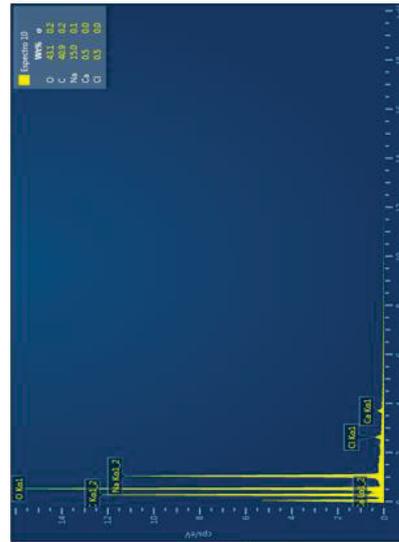
Espectro EDS - Ponto 8



Espectro EDS - Ponto 9



Espectro EDS - Ponto 10



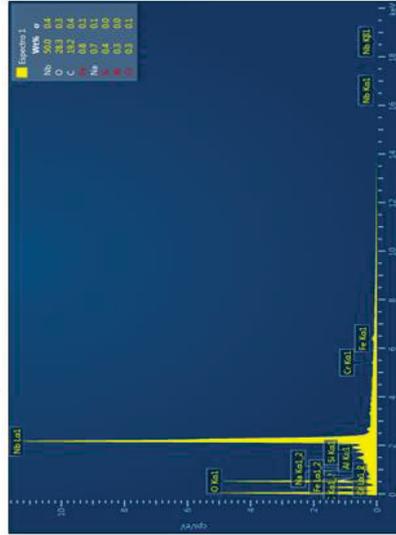
iv) Espectro EDS do eletrodo prensado em malha de aço com Grafite + Nb_xO_y

**Eletrodo Prensado em malha de aço
Grafite + Nb_xO_y**

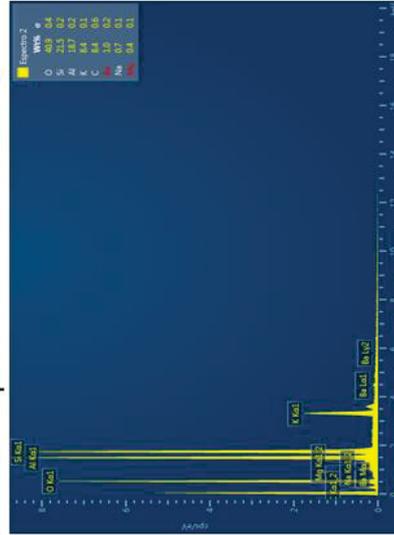
Imagem de Eléctrons



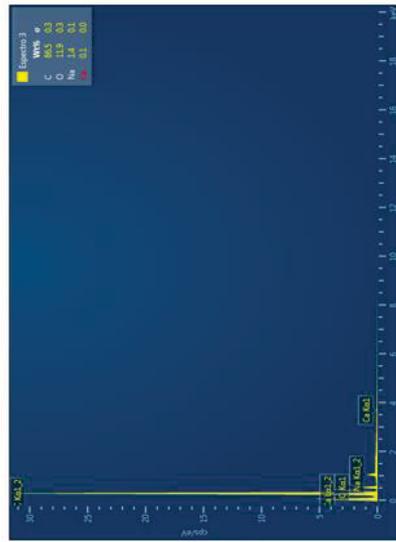
Espectro EDS - Ponto 1



Espectro EDS - Ponto 2



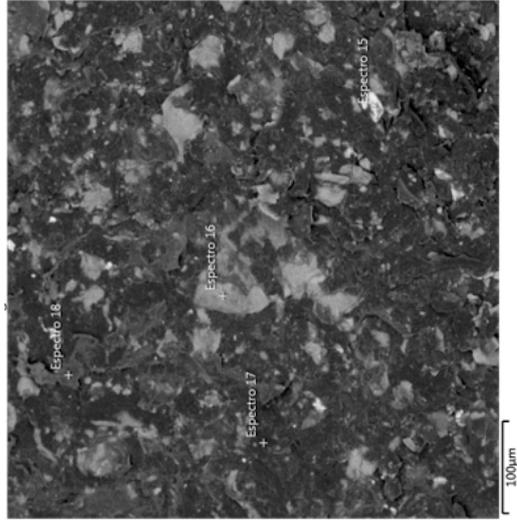
Espectro EDS - Ponto 3



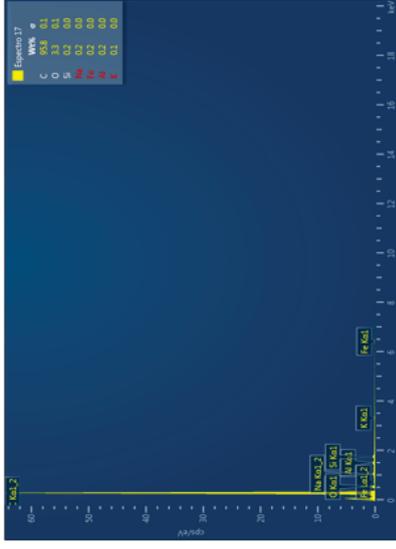
v) Espectro EDS do eletrodo prensado em malha de aço com Grafite + Polipirrol e Nb_xO_y

**Eletrodo Prensado em malha de aço
Grafite + Nb_xO_y + Polipirrol**

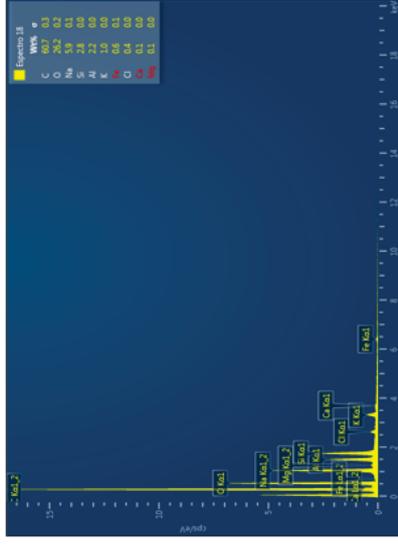
Imagem de Elétrons



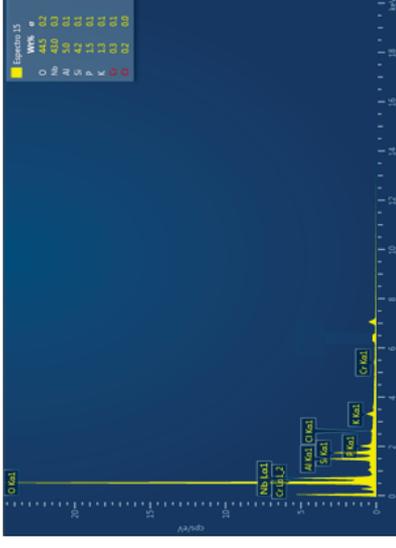
Espectro EDS - Ponto 17



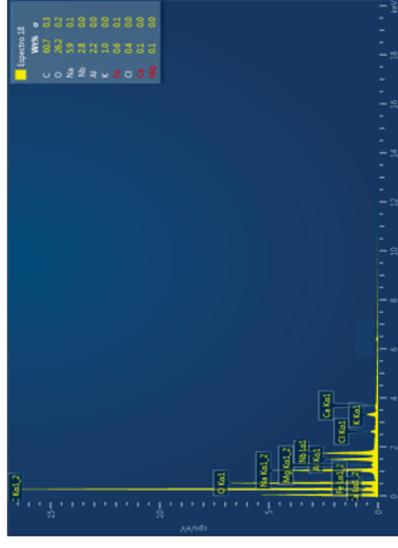
Espectro EDS - Ponto 18



Espectro EDS - Ponto 15

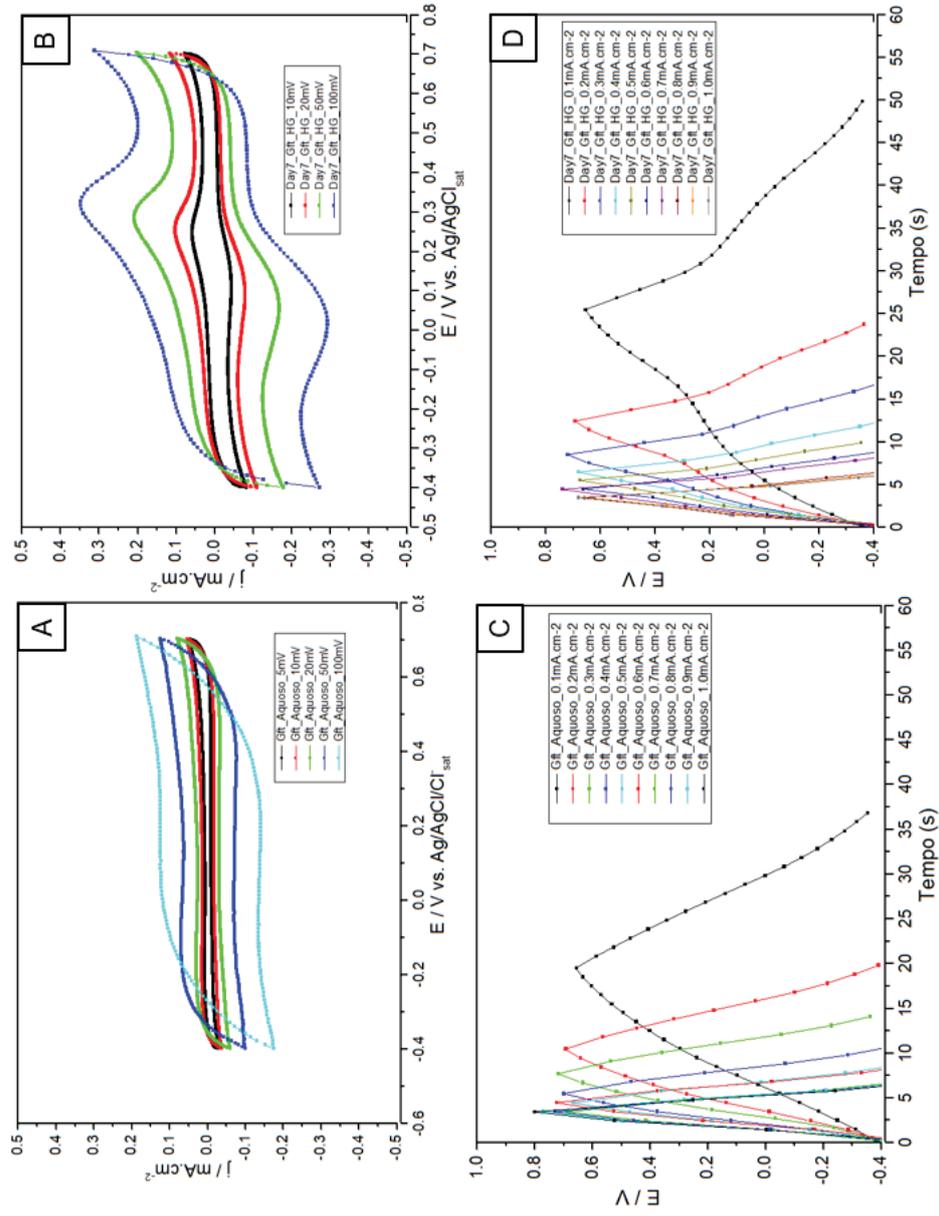


Espectro EDS - Ponto 16



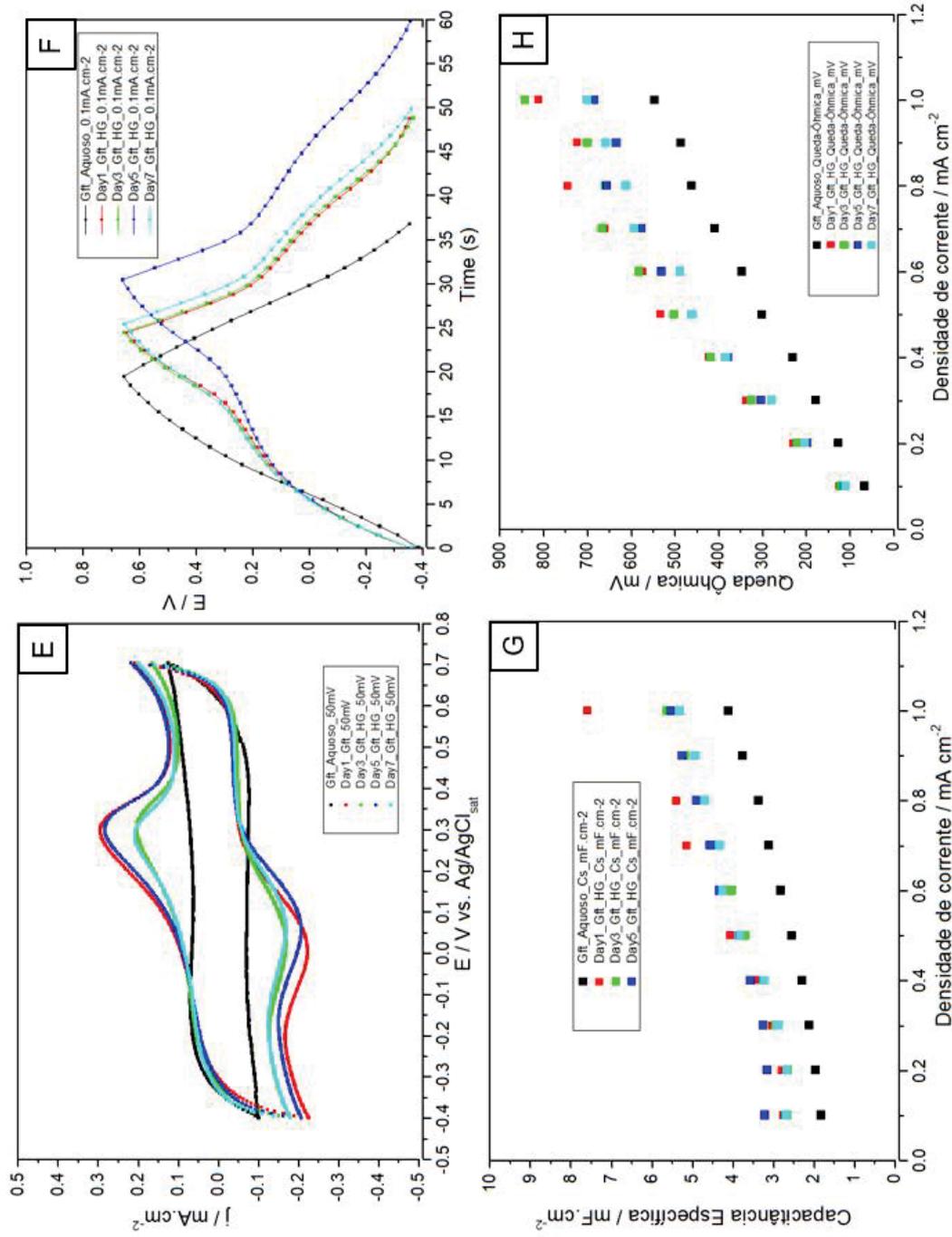
APÊNDICE VI: CARACTERIZAÇÃO ELETRQUÍMICA ELETRODOS PENSADOS DE GRAFITE.

(A) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura em Na_2SO_4 0,5M. (B) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura em hidrogel. (C) 5º ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em Na_2SO_4 0,5M. (D) 5º ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em hidrogel.



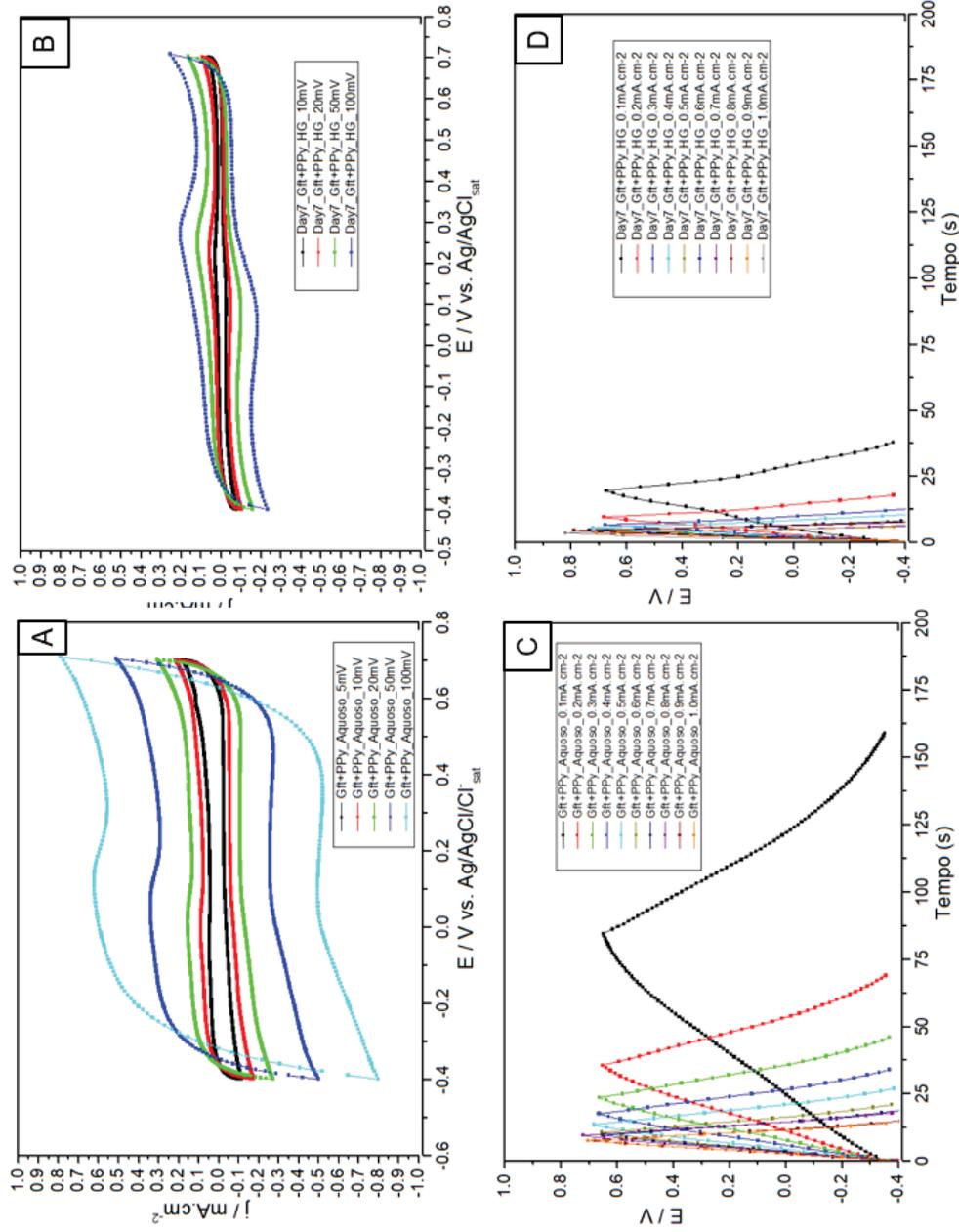
(E) Comparativo voltametria cíclica em $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel. (F) Comparativo GCD a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel. (G) Capacitâncias específicas em comparativo eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel.

(F) Quedas ôhmicas em comparativo eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel.



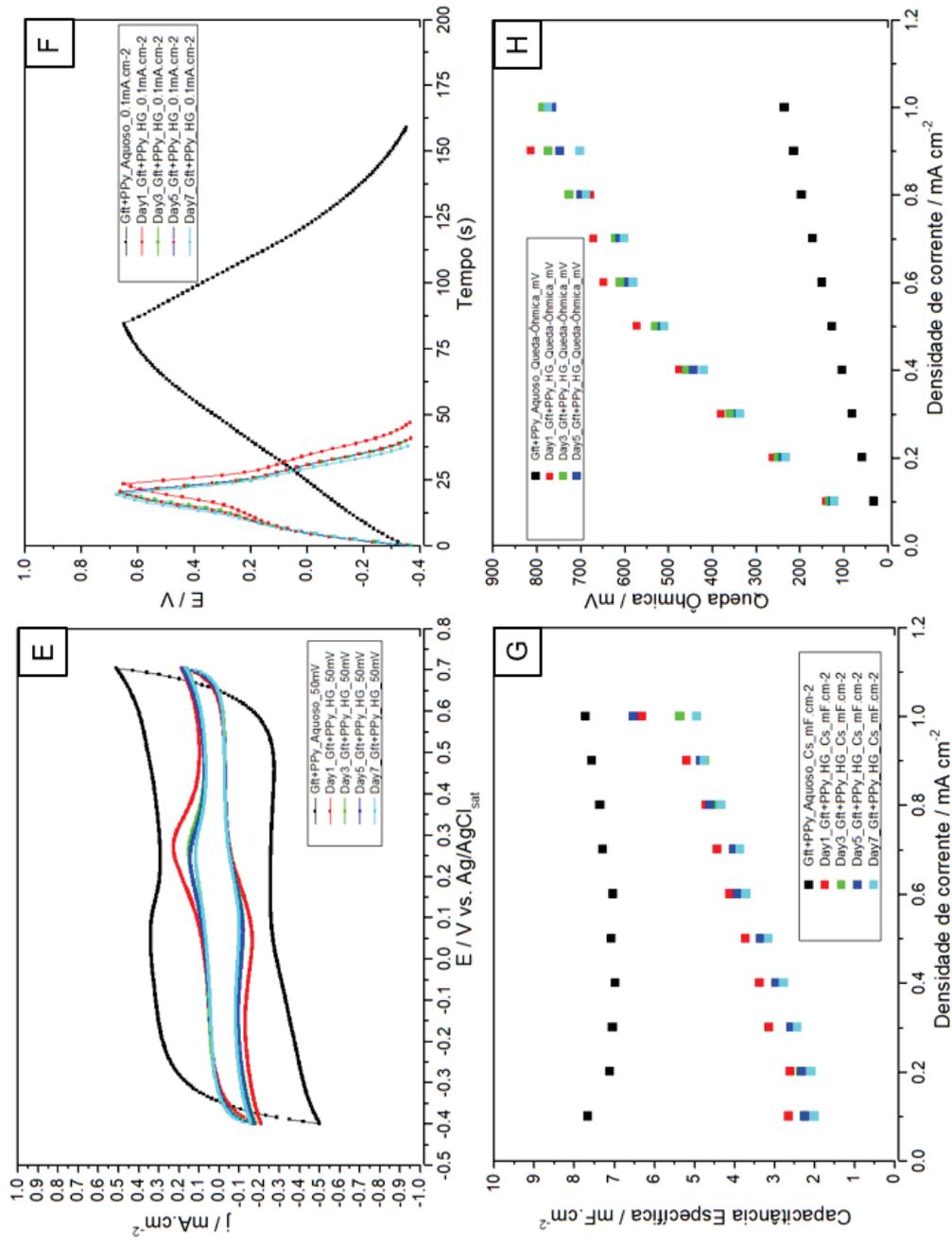
APÊNDICE VII: CARACTERIZAÇÃO ELETRQUÍMICA ELETRODOS Prensados DE GRAFITE E POLIPIRROL.

(A) Voltmetria cíclica em diferentes velocidades de varredura em Na_2SO_4 0,5M. (B) Voltmetria cíclica em diferentes velocidades de varredura em hidrogel. (C) 5° ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em Na_2SO_4 0,5M. (D) 5° ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em hidrogel.



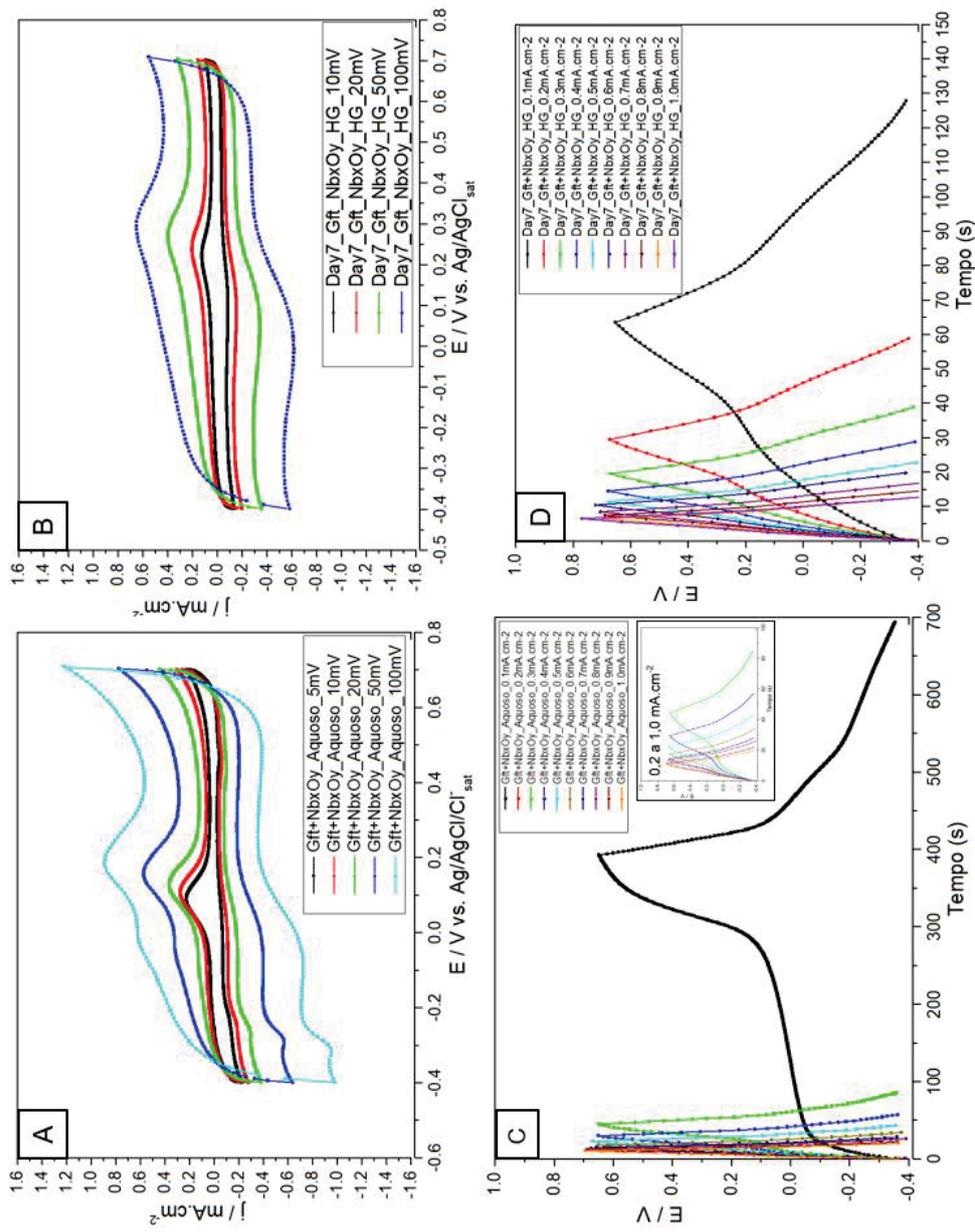
(E) Comparativo voltametria cíclica em $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel. (F) Comparativo GCD a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel. (G) Capacitâncias específicas em comparativo eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel.

(F) Quedas ôhmicas em comparativo eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel.

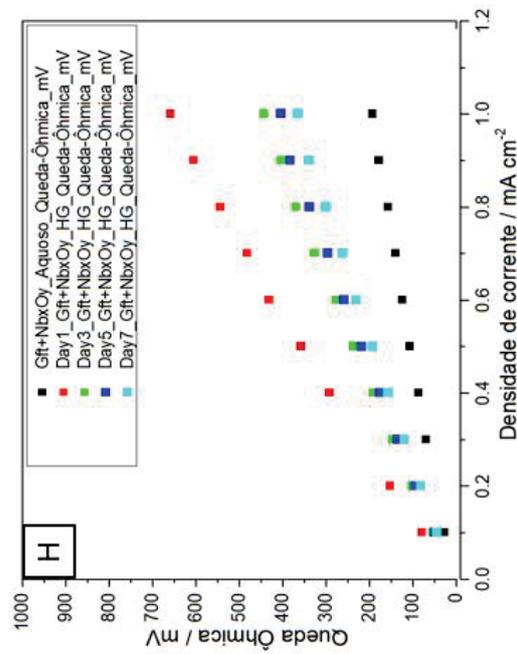
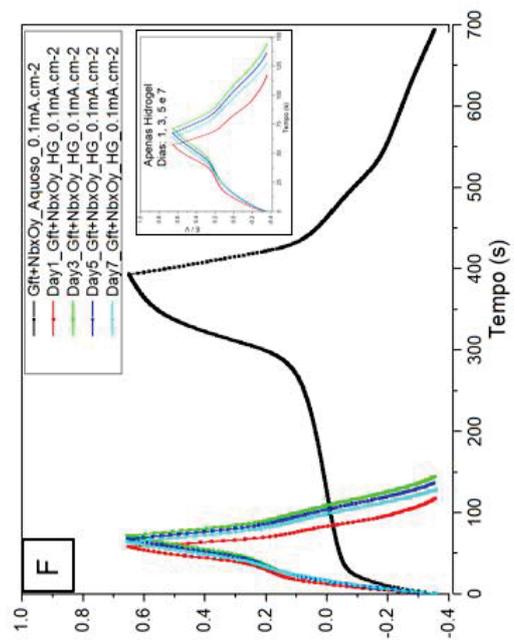
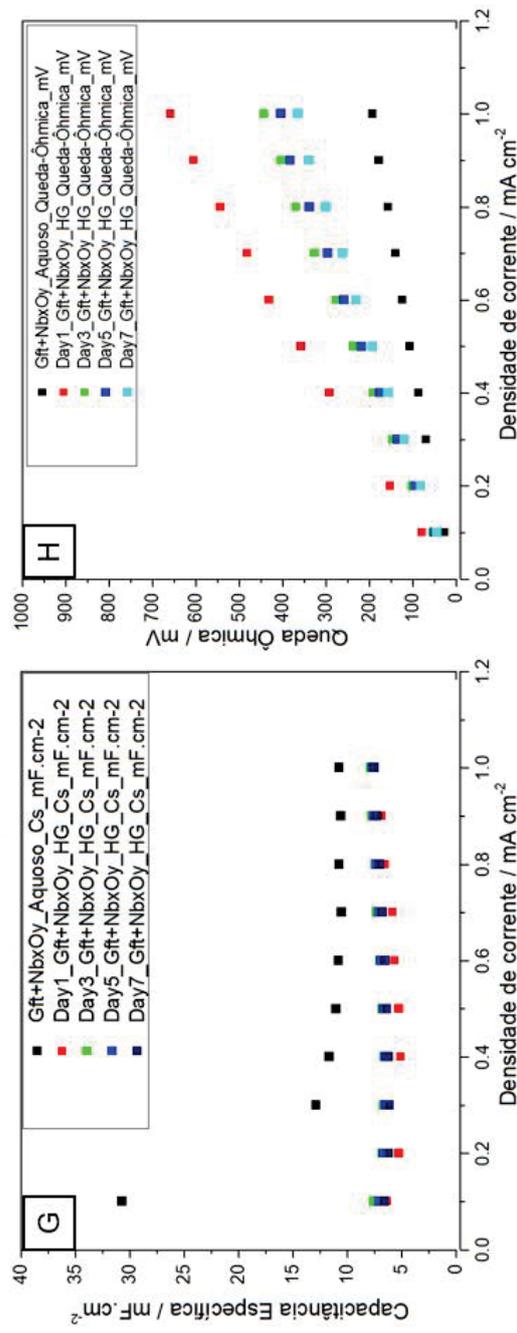
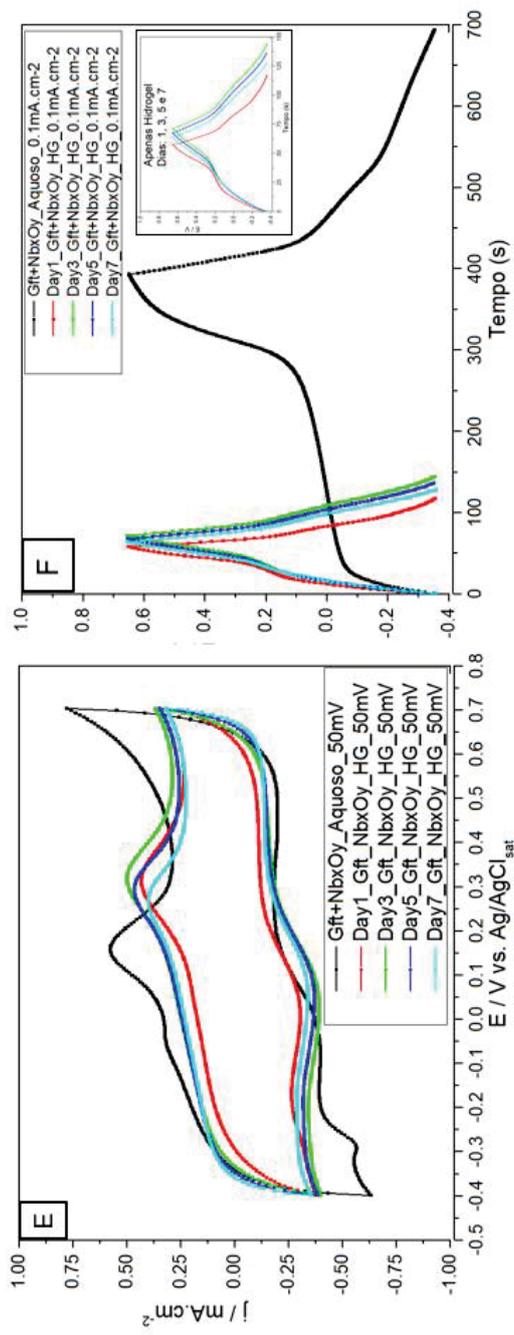


APÊNDICE VIII: CARACTERIZAÇÃO ELETRQUÍMICA ELETRODOS PENSADOS DE GRAFITE E NbxOy .

(A) Voltmetria cíclica em diferentes velocidades de varredura em Na_2SO_4 0,5M. (B) Voltmetria cíclica em diferentes velocidades de varredura em hidrogel. (C) 5º ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em Na_2SO_4 0,5M. (D) 5º ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em hidrogel.

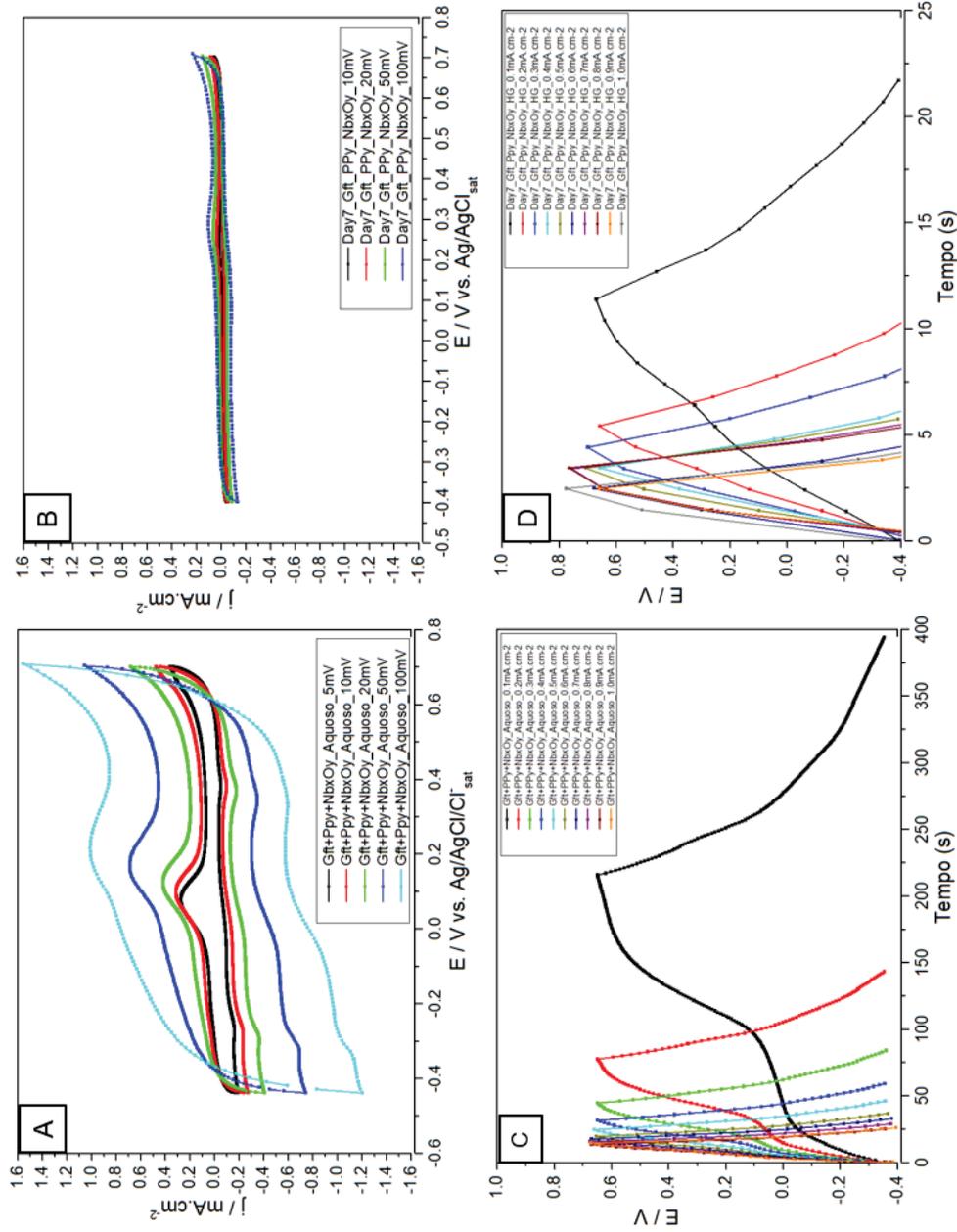


(E) Comparativo voltametria cíclica em $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em eletrólito Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ e hidrogel. (F) Comparativo GCD a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em eletrólito Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ e hidrogel. (G) Capacitâncias específicas em comparativo eletrólito Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ e hidrogel. (H) Quedas ôhmicas em comparativo eletrólito Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ e hidrogel.



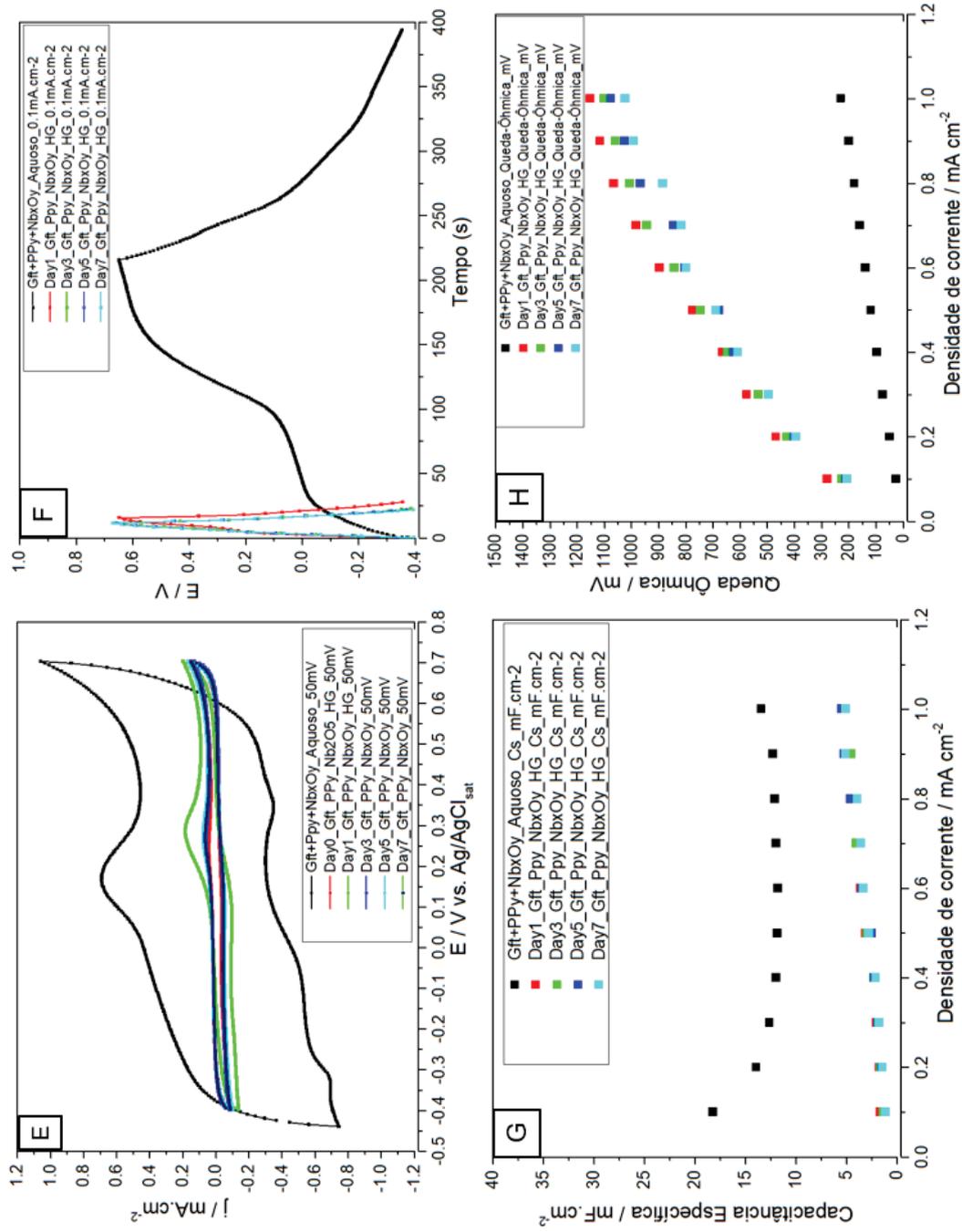
APÊNDICE IX: CARACTERIZAÇÃO ELETRQUÍMICA ELETRODOS PENSADOS DE GRAFITE, PPI E NBxOy.

(A) Voltmetria cíclica em diferentes velocidades de varredura em Na₂SO₄ 0,5M. (B) Voltmetria cíclica em diferentes velocidades de varredura em hidrogel. (C) 5º ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 mA.cm⁻² em Na₂SO₄ 0,5M. (D) 5º ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 mA.cm⁻² em hidrogel.

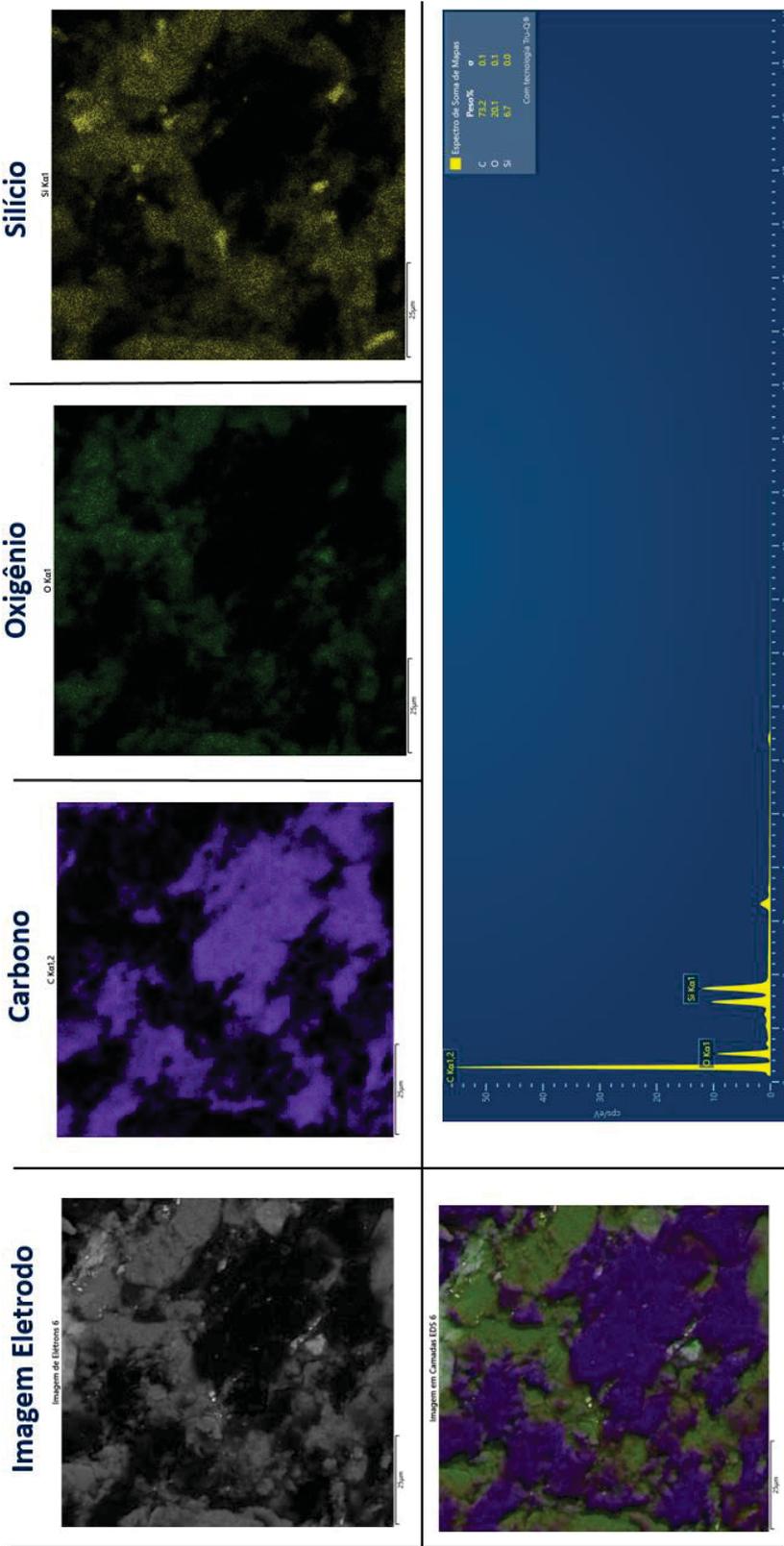


(E) Comparativo voltametria cíclica em $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel. (F) Comparativo GCD a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel. (G) Capacitâncias específicas em comparativo eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel.

(F) Quedas ôhmicas em comparativo eletrólito Na_2SO_4 0,5M e hidrogel.

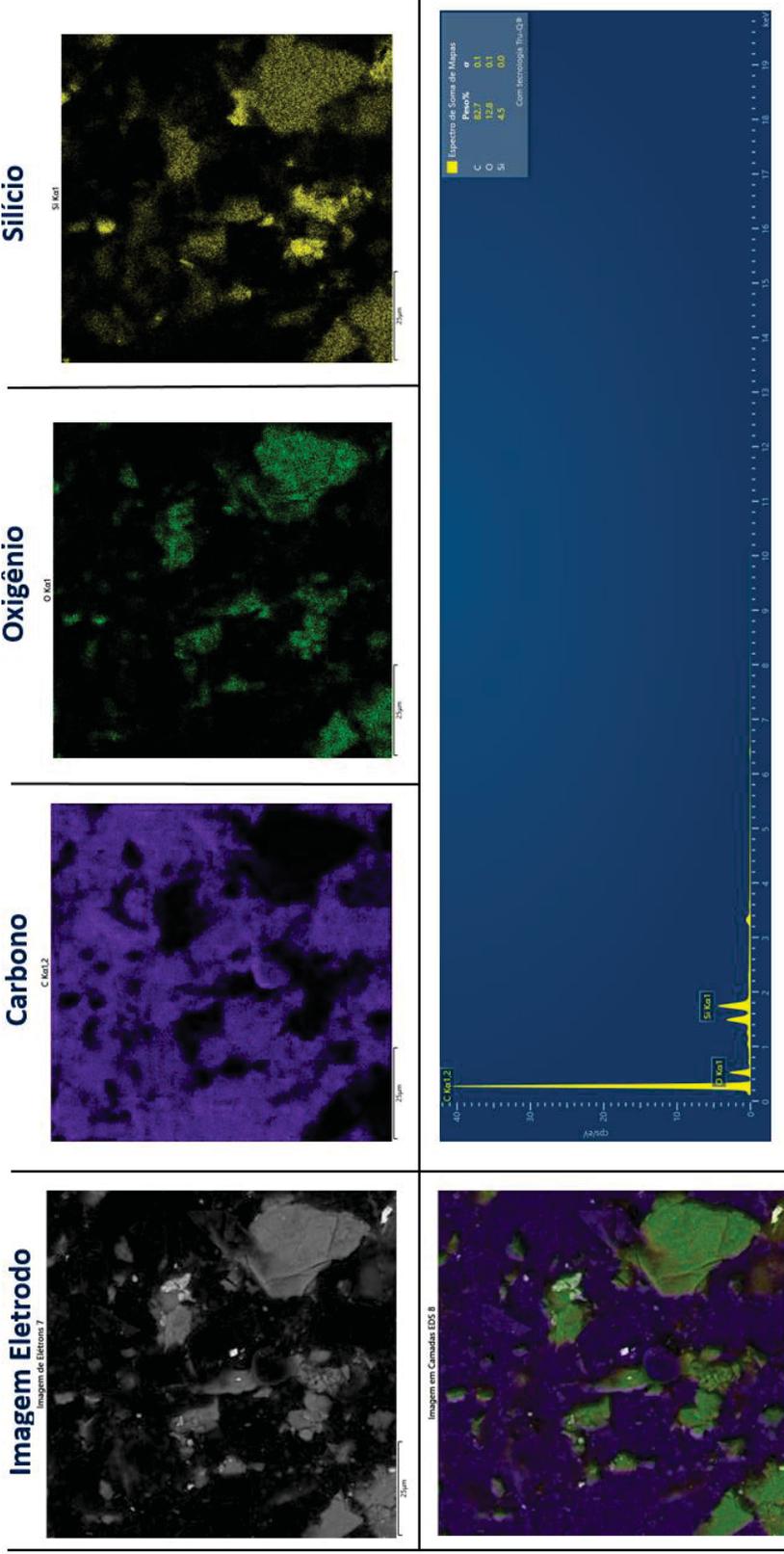


ii) Espectro EDS eletrodo Grafite



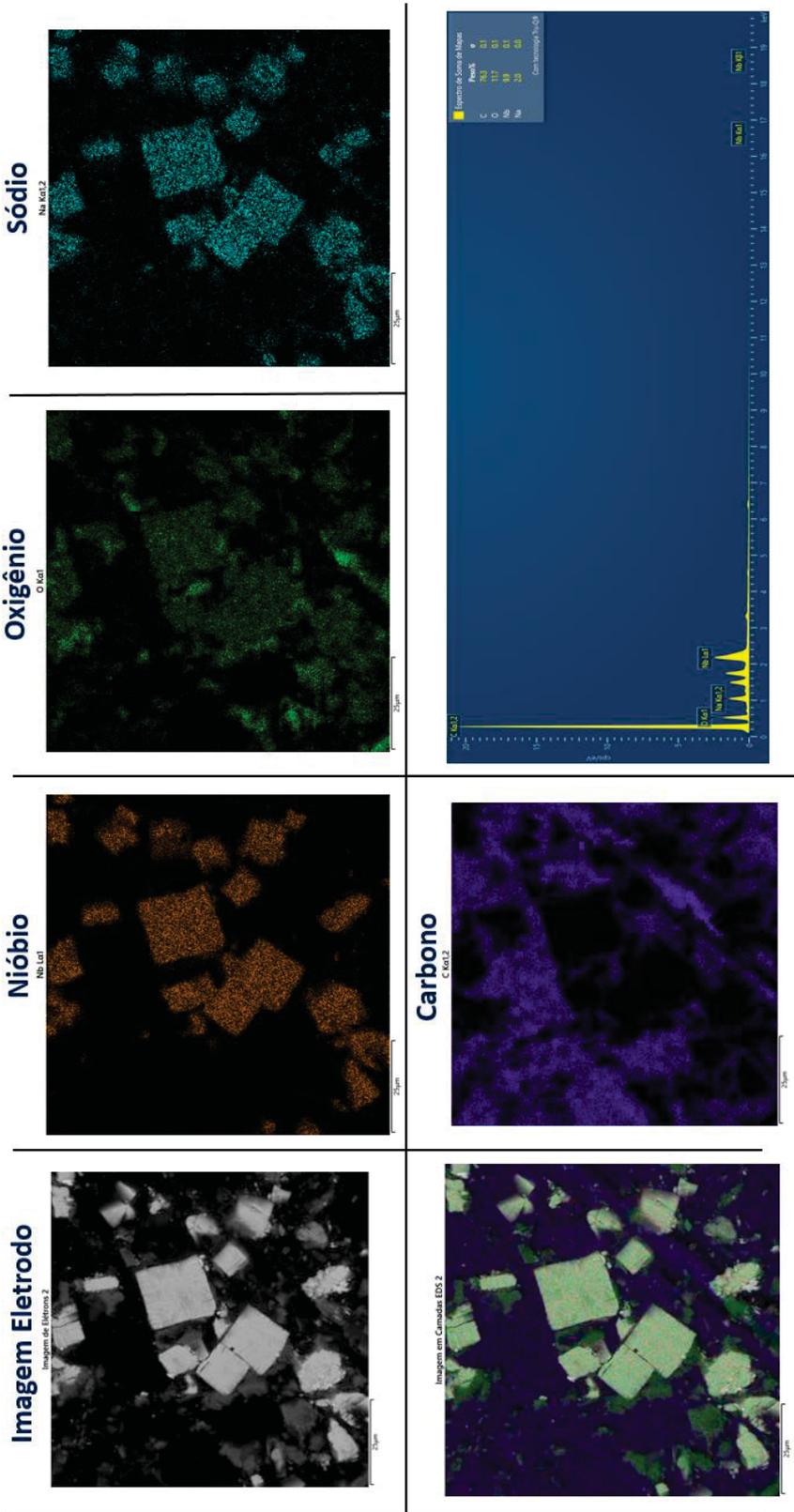
25 µm

iii) Espectro EDS eletrodo de Grafite e Polipirrol

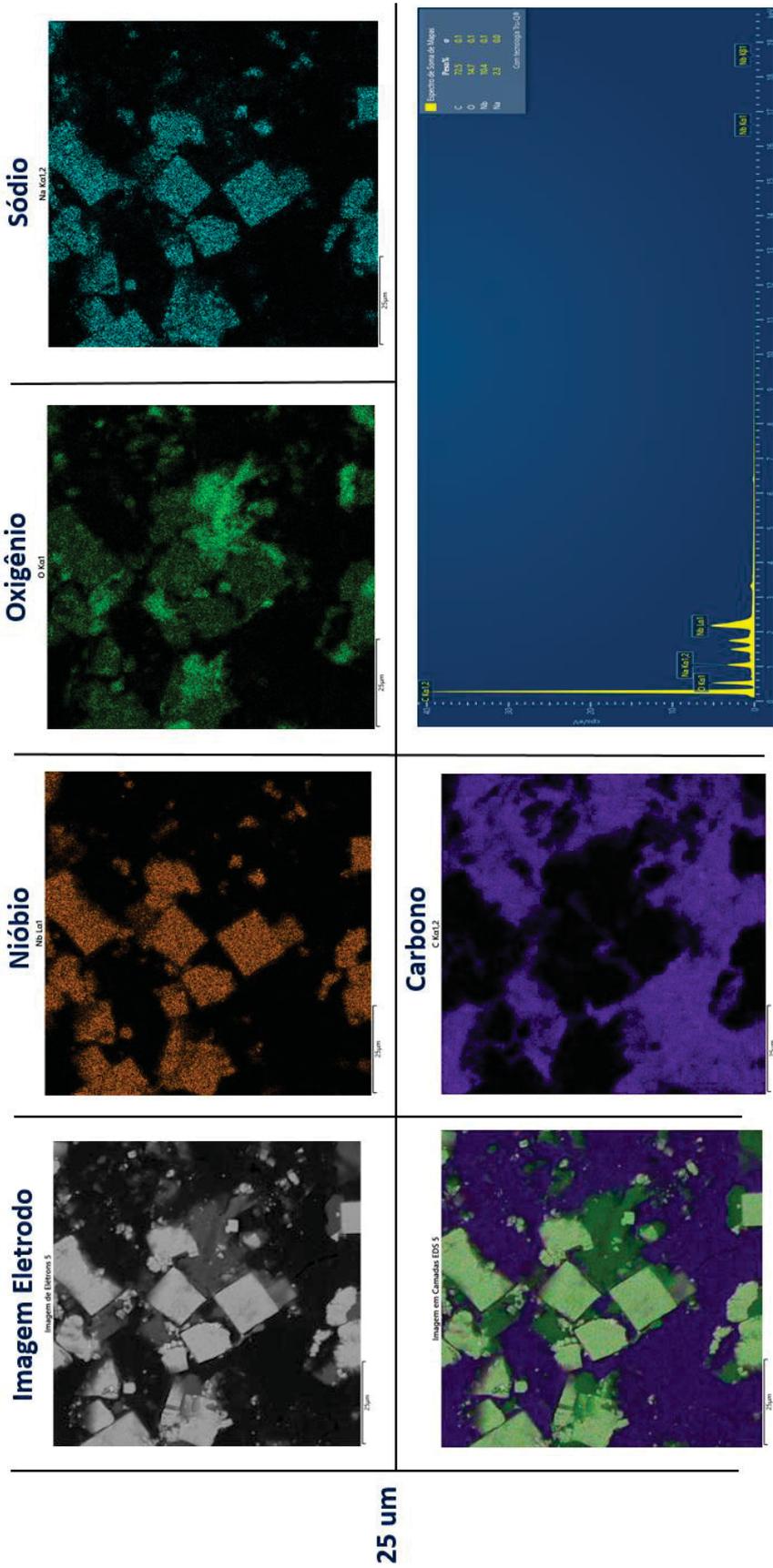


25 µm

iv) Espectro EDS eletrodo de Grafite e Niobato de sódio (NaNbO_3)

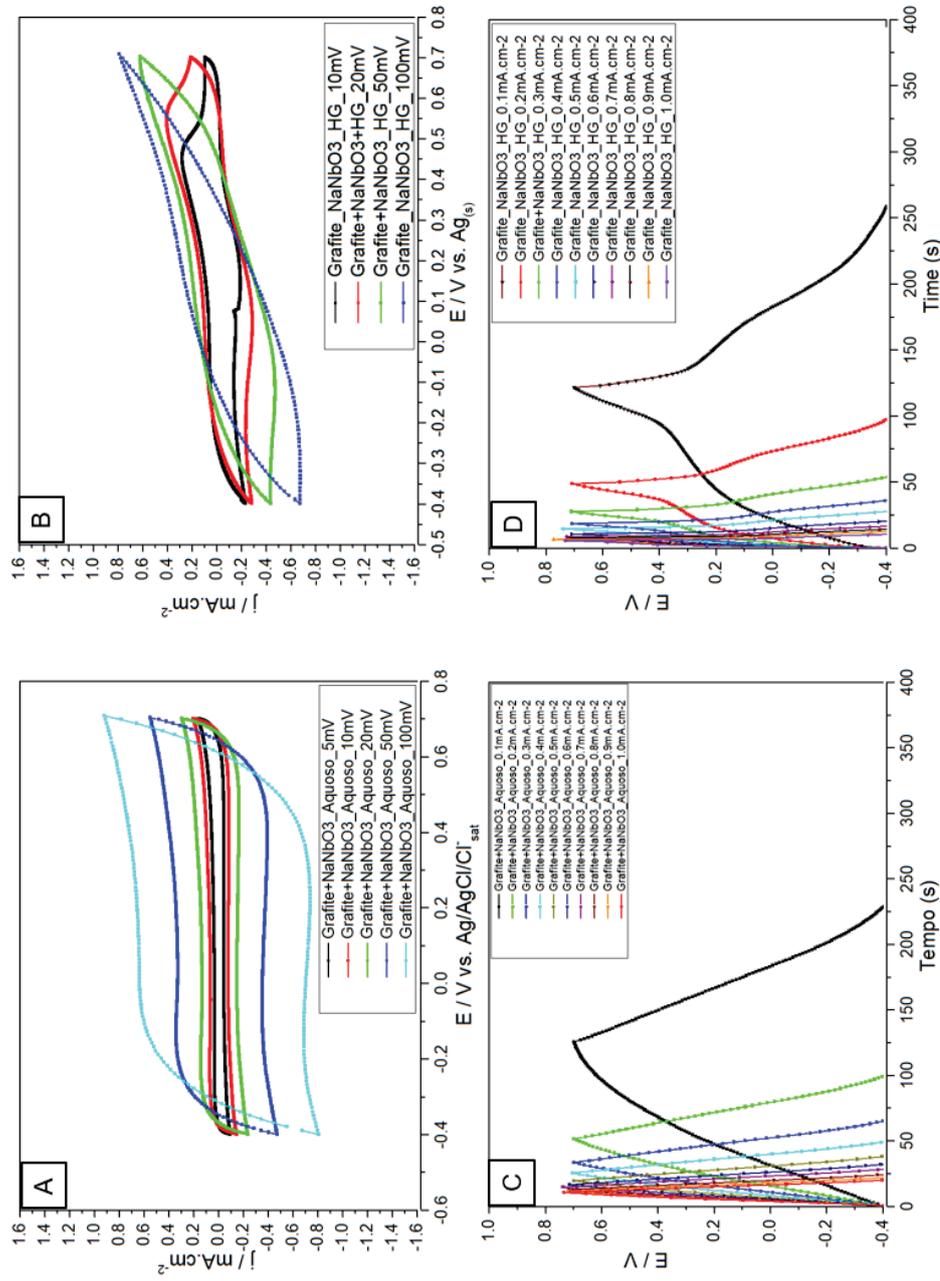


v) Espectro EDS eletrodo de Grafite, Polipirrol e Niobato de sódio (NaNbO_3)



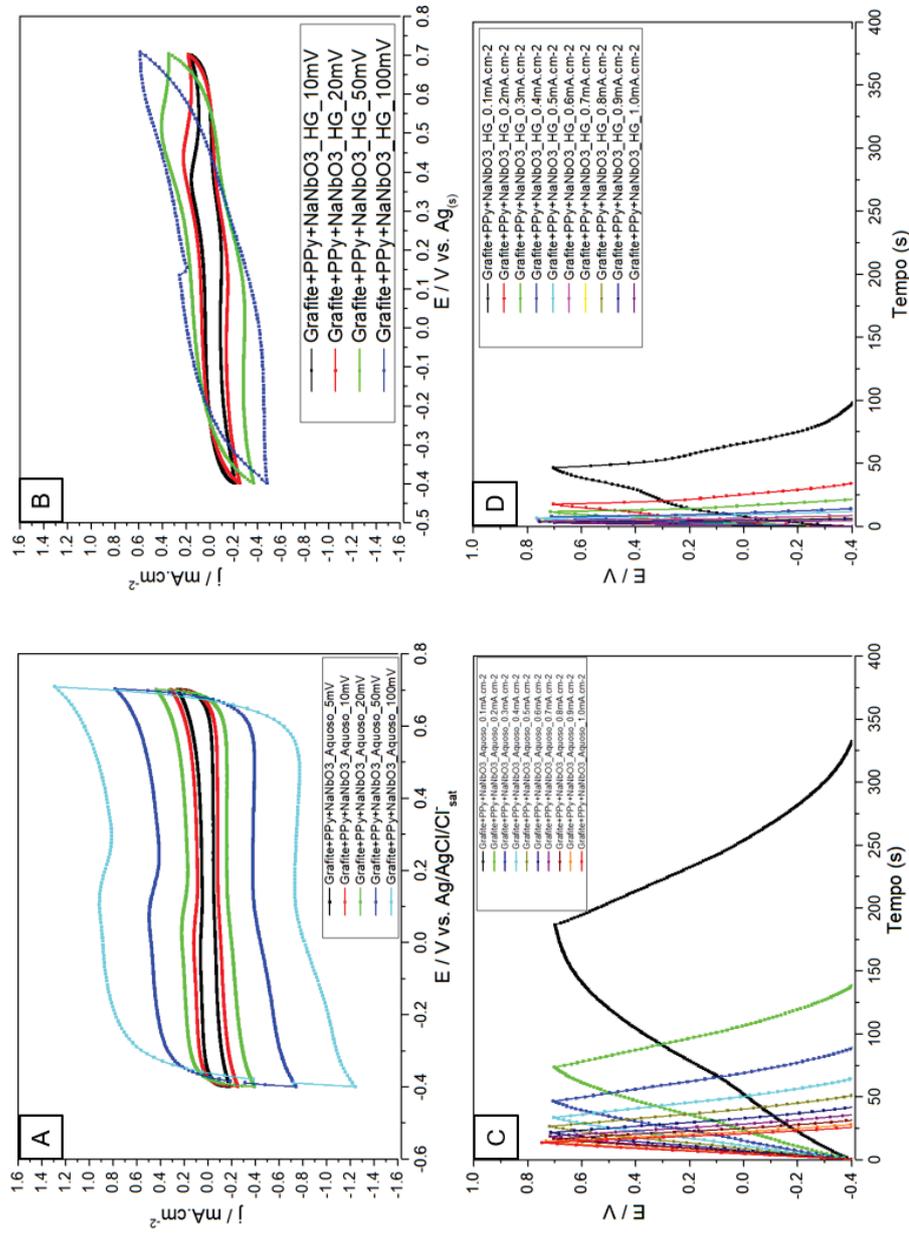
APÊNDICE XI: CARACTERIZAÇÃO ELETRÓQUÍMICA ELETRODOS PENSADOS DE GRAFITE E NIOBATO DE SÓDIO (NaNbO_3).

(A) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura em Na_2SO_4 0,5M. (B) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura em hidrogel. (C) 5º ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em Na_2SO_4 0,5M. (D) 5º ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em hidrogel.



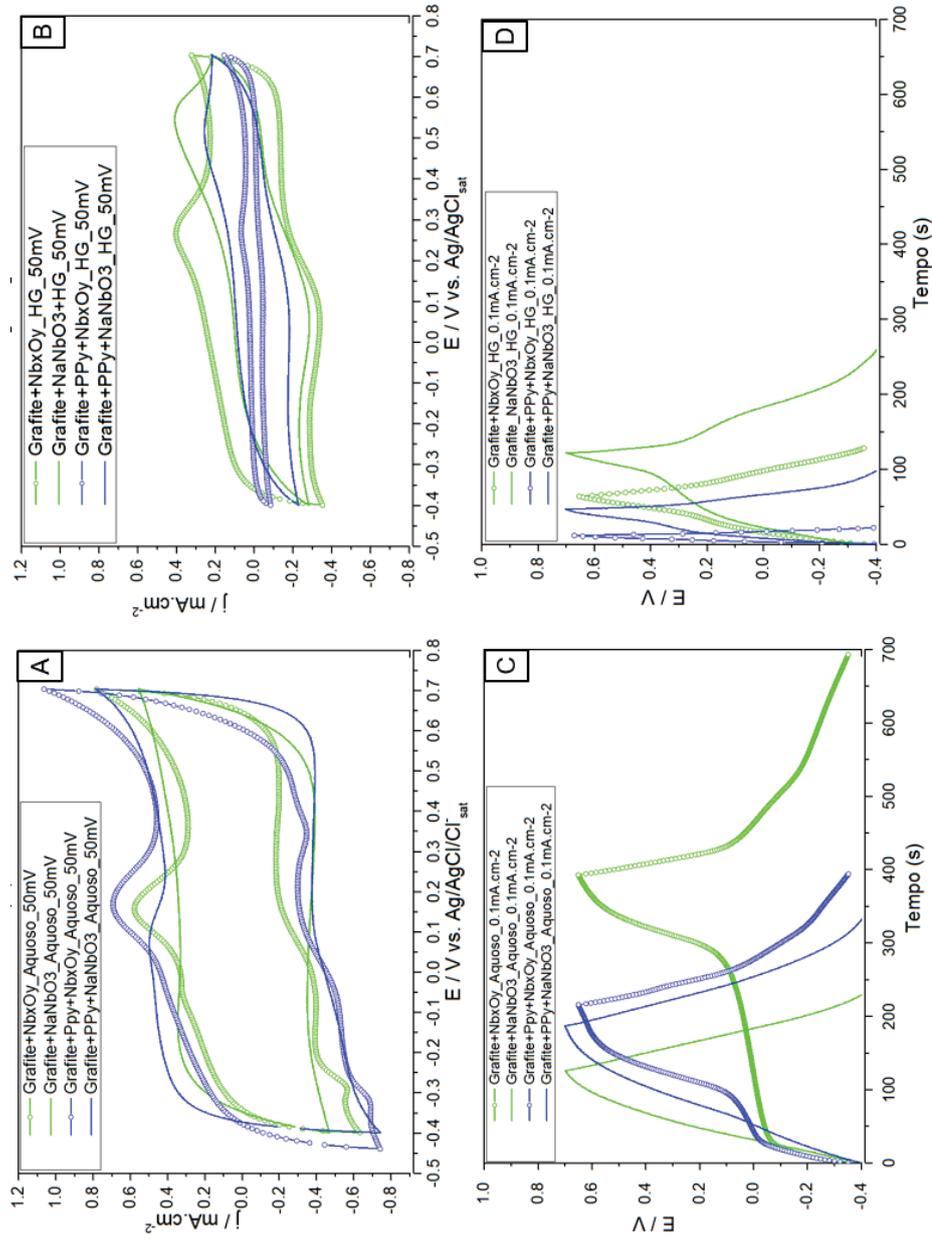
APÊNDICE XII: CARACTERIZAÇÃO ELETRQUÍMICA ELETRODOS PENSADOS DE GRAFITE, POLIPIRROL E NIOBATO DE SÓDIO (NaNbO_3).

(A) Voltmetria cíclica em diferentes velocidades de varredura em Na_2SO_4 0,5M. (B) Voltmetria cíclica em diferentes velocidades de varredura em hidrogel. (C) 5º ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em Na_2SO_4 0,5M. (D) 5º ciclo da curva galvanostática de carga e descarga de 0,1 a 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em hidrogel.



APÊNDICE XIII: COMPARATIVO DA CARACTERIZAÇÃO ELETRQUÍMICA DOS ELETRODOS COM NBxOy VERSUS NaNbO_3 .

(A) Voltametria cíclica a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,5\text{M}$. (B) Voltametria cíclica a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em hidrogel. (C) Curva galvanostática de carga e descarga a $0,1$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em Na_2SO_4 $0,5\text{M}$. (D) Curva galvanostática de carga e descarga a $0,1$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em hidrogel.



(E) Capacitâncias específicas em Na_2SO_4 0,5M. (F) Capacitâncias específicas em hidrogel. (G) Quedas ôhmicas em Na_2SO_4 0,5M. (H) Quedas ôhmicas em hidrogel.

