

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

LUANA SOUSA DE OLIVEIRA

**DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS COMPÓSITOS BASEADOS
EM REDES METALORGÂNICAS/NANOMATERIAIS DE CARBONO PARA
APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

BELO HORIZONTE
2024

LUANA SOUSA DE OLIVEIRA

**DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS COMPÓSITOS BASEADOS
EM REDES METALORGÂNICAS/NANOMATERIAIS DE CARBONO PARA
APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Campos Trigueiro
Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall

BELO HORIZONTE

2024

Oliveira, Luana Sousa de.
O48d Desempenho eletroquímico de eletrodos compósitos baseados em redes metalorgânicas/nanomateriais de carbono para aplicação em supercapacitores / Luana Sousa de Oliveira. – 2024.
115 f. : il.
Orientador: João Paulo Campos Trigueiro.
Coorientador: Rodrigo Lassarote Lavall.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2024.
Bibliografia.

1. Supercapacitores. 2. Redes metalorgânicas. 3. Nanotubos de carbono. 4. Óxido de grafeno reduzido. 5. Eletrólitos. I. Trigueiro, João Paulo Campos. II. Lavall, Rodrigo Lassarote. III. Título.
CDD: 541.372

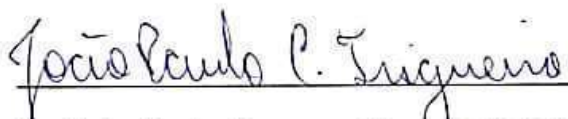
LUANA SOUSA DE OLIVEIRA

**DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS COMPÓSITOS BASEADOS
EM REDES METALORGÂNICAS/NANOMATERIAIS DE CARBONO PARA
APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Belo Horizonte, 08 de março de 2024.

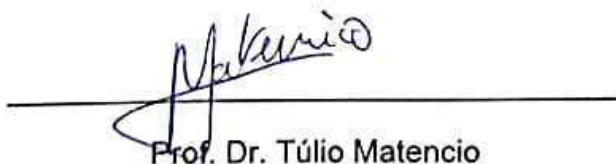
Aprovado pela Banca Examinadora:



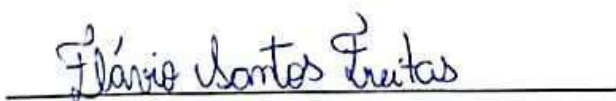
Prof. Dr. João Paulo Campus Trigueiro (presidente)



Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall



Prof. Dr. Túlio Matencio



Prof. Dr. Flávio Santos Freitas

AGRADECIMENTOS

É com imensa gratidão que inicio os agradecimentos desta dissertação. Não posso dar início sem agradecer a Deus e à minha família, que mesmo distante, tem sido meu alicerce inabalável ao longo dos últimos dois anos. Em especial, agradeço àquelas que, com sua determinação e perseverança, me inspiraram a dar o melhor de mim: minha mãe Zilma, cuja dedicação, amor e fé têm sustentado tudo o que venho construindo; à minha avó Nonata, pelas constantes e poderosas orações que iluminam meu caminho; e às minhas tias Maria e Zilda, por incentivarem minha busca pela realização profissional e pelos meus sonhos.

Agradeço profundamente ao meu avô Manoel, às minhas irmãs Alice e Elisa, e aos meus irmãos Lucas e Gabriel. Eles são fonte de orgulho diário com suas posturas cidadãs e, especialmente, por cuidarem tão bem dos nossos pais quando não estou disponível. Agradeço também às minhas primas Bianca e Beatriz, que, devido ao carinho e cuidado dos seus pais - meus queridos padrinhos Rosania e Jaimilton - sempre serão consideradas como irmãs para mim. Reconheço o apoio inestimável da minha madrastra Raimunda e do meu pai Carlos, bem como sua orientação ao longo desta jornada. E não poderia deixar de mencionar meus segundos pais e padrinhos de batismo, Neusa e Raimundo, pelo amor fraternal que sempre dedicaram a mim.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. João Paulo Campos Trigueiro, meu orientador, por sua paciência, incentivo, sensibilidade e por acreditar e investir no meu potencial. Sou profundamente grata pela oportunidade de trabalhar ao seu lado e pelo impacto inestimável que teve em minha vida pessoal e profissional - palavras não são suficientes para expressar isso.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall, meu coorientador, agradeço pela generosidade e confiança ao ceder o espaço no Laboratório 133 da UFMG que foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Sua disposição em compartilhar recursos e oferecer suporte foi fundamental para o sucesso desta pesquisa.

Ao doutorando Pedro Santos Candiottto pelo preparo inicial acerca da minha pesquisa, mas sobretudo por seu generoso acolhimento. Agradeço também à minha estimada parceira de laboratório e amiga a doutoranda Danielle Diniz Justino por compartilhar tantas horas de trabalho e estudo, pelos ensinamentos valiosos, pela disponibilidade em oferecer sugestões cruciais para o avanço do projeto e, sobretudo, pela amizade e parceria.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), sou grata pela bolsa de mestrado concedida. Aos membros da banca examinadora, agradeço pelo aceite em contribuir com este trabalho.

Àqueles que são mais que amigos, são companheiros de jornada: Matielle, Izabela, Lendeson e Rafael de Açailândia-MA, agradeço por manterem viva nossa amizade desde os tempos de graduação. E para minhas queridas amigas de longa data – Andressa, Cianny, Kananda, e Fátima - meu mais sincero agradecimento pelo amor contínuo que ultrapassa qualquer distância entre nós.

Aos amigos que encontrei em “Beagá” em especial a Luania que me proporciona não apenas os melhores momentos de felicidade nesta cidade, mas também de reflexão, por sua generosidade, carinho e por ter se tornado uma grande amiga. A Sarah por ser meu centro de referência e por seu cuidado. A Fernanda e o Victor por serem parceiros de laboratório solidários, mas especialmente por dividirem comigo quase que o “mesmo neurônio” e diariamente serem o motivo da minha alegria.

Aos meus colegas e amigos da pós, Fabiane, Maria Eduarda, Tiago e Alexandre e ao meu grupo de pesquisa, o Laboratório de Eletroquímica e Físico-Química Aplicada (LEFA), e a todos os amigos e colegas de trabalho do Laboratório 133 do Departamento de Química (DQ) da UFMG, e ao próprio DQ e todos os seus colaboradores por cederem estrutura e corpo de apoio.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelo apoio técnico e realização das análises de MEV, MET e EDS.

Ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNano) pelo apoio técnico e realização das análises de TG, Infravermelho e adsorção e dessorção de nitrogênio.

Ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química do CEFET-MG e todos os seus funcionários e, em especial, ao Prof. Dr. Paulo Fernando Ortega ex-coordenador do programa no CEFET-MG por todo cuidado, zelo, esclarecimentos e por realizar seu trabalho com excelência.

E por fim, ao laboratório GRUTAM, da UFMG, por disponibilizar sua infraestrutura para a realização da redução do óxido de grafeno e análise Raman. Especialmente ao doutorando Rubens Freitas, por disponibilizar seu tempo e seus conhecimentos me acompanhando durante esses processos.

Povoadas

Quem falou que eu ando só?

Nessa terra, nesse chão de meu Deus

Sou uma, mas não sou só

Povoadas

Quem falou que eu ando só?

Tenho em mim mais de muitos

Sou uma, mas não sou só

Sued Nunes – Travessia – (2021)

RESUMO

Existe uma eminente necessidade do uso mais eficiente dos recursos energéticos, diminuindo dessa forma, a dependência mundial de energia primária não renovável para garantir a sustentabilidade econômica e ambiental do planeta. Para isso, é necessário investir na utilização de fontes de energia renovável como a solar, eólica e biocombustíveis. Entretanto, um dos problemas que precisa ser enfrentado é a natureza intermitente dessas fontes com a consequente necessidade de etapas de armazenamento, nivelamento e distribuição mais eficientes, proporcionando assim, um melhor aproveitamento energético. Os supercapacitores (SCs) são dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia que têm se destacado por apresentarem propriedades cumulativas como alta densidade de potência, baixo peso e alta ciclabilidade. Para maximizar o nicho de aplicações, muitas estratégias que visam aumentar sua densidade de energia têm sido desenvolvidas, como por exemplo, a incorporação de espécies ativas redox aos eletrólitos como é o caso do par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Além disso, com a crescente demanda por dispositivos eletrônicos miniaturizados, o preparo de eletrólitos poliméricos géis, amplia as aplicações práticas dos SCs, pois permite a montagem de células totalmente sólidas, flexíveis e seguras que atendem a essas características.

A seleção de material do eletrodo também é outra importante estratégia para o aumento da densidade de energia. As Redes Metalorgânicas, do inglês “*Metal Organic Frameworks*” (MOFs) são materiais porosos e altamente ordenados, compostos por íons metálicos conectados por ligantes orgânicos que têm sido amplamente exploradas como materiais de eletrodo para supercapacitores. A rede metalorgânica de Ce-UiO-66 apresenta características especiais como alta área superficial, estabilidade térmica e atividade redox, o que a torna um material atrativo para supercapacitores. Apesar das MOFs possuírem baixos valores de condutividade elétrica, essa limitação pode ser superada através da preparação de compósitos com materiais condutores tais como nanotubos de carbono de parede múltipla (conhecidos como MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*) e óxidos de grafeno reduzido (r-GO).

Neste trabalho, foram preparados nanocompósitos de Ce-UiO-66/MWCNT e Ce-UiO-66/r-GO para aplicação como eletrodos de supercapacitores usando o eletrólito redox de sulfato de cério IV. A MOF foi caracterizada térmica, espectroscópica, textural e morfológicamente. O foco central da pesquisa foi direcionado à construção e caracterização de um supercapacitor assimétrico híbrido (SCH) de estado sólido, destacando suas notáveis propriedades eletroquímicas. Este dispositivo revelou uma expressiva capacitância de $152,1 \text{ F g}^{-1}$ em uma ampla faixa de potencial de $-0,30$ a $+1,42\text{V}$, operando sob densidade de corrente de 5 A g^{-1} . Além disso, apresentou uma baixa resistência série equivalente (RSE) de 1Ω , evidenciando sua eficiência. O SCH também apresentou uma densidade de energia máxima de $41,8 \text{ W h kg}^{-1}$ a 5 A g^{-1} , juntamente com uma densidade de potência notável de 8566 W kg^{-1} a 25 A g^{-1} . Esses resultados destacam a notável capacidade do supercapacitor em armazenar e liberar

energia de forma rápida e eficiente, além das eficiências coulômbicas superiores a 94%, enfatizando sua alta capacidade de transferência de carga. Este estudo oferece perspectivas valiosas para o desenvolvimento e aprimoramento de supercapacitores destinados a aplicações avançadas em armazenamento de energia.

Palavras chaves: supercapacitor; redes metalorgânicas; nanotubos de carbono, óxido de grafeno reduzido, eletrólito redox.

ABSTRACT

There is an imminent need for more efficient use of energy resources, thereby reducing the global dependence on non-renewable primary energy to ensure the economic and environmental sustainability of the planet. To achieve this goal, investment in renewable energy sources such as solar, wind, and biofuels is necessary. However, one of the challenges to address is the intermittent nature of these sources, which requires more efficient storage, leveling, and distribution stages to enable better energy utilization. Supercapacitors (SCs) have emerged as electrochemical energy storage devices notable for their cumulative properties such as high-power density, low weight, and high cyclability. To maximize their application scope, numerous strategies aimed at increasing their energy density have been developed, including incorporating redox-active species into electrolytes, such as the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ pair. Additionally, to meet the growing demand for miniaturized electronic devices, the preparation of gel polymer electrolytes expands the practical applications of SCs by enabling the assembly of fully solid, flexible, and safe cells that fulfill these requirements.

Material electrode selection is another significant strategy for increasing energy density. Metal-organic frameworks (MOFs) are highly ordered porous materials composed of metal ions connected by organic ligands, widely explored as electrode materials for supercapacitors. The Ce-UiO-66 metal-organic framework exhibits special characteristics such as high surface area, thermal stability, and redox activity, making it an attractive material for supercapacitors. Although MOFs possess low electrical conductivity, this limitation can be overcome by preparing composites with conductive materials such as multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and reduced graphene oxides (r-GO).

In this work, nanocomposites of Ce-UiO-66/MWCNT and Ce-UiO-66/r-GO were prepared for application as supercapacitor electrodes using the redox electrolyte of cerium IV sulfate, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. The MOF was thermally, spectroscopically, texturally, and morphologically characterized. The central focus of the research was directed toward the construction and characterization of a hybrid solid-state asymmetric supercapacitor (HSC), highlighting its remarkable electrochemical properties. This device revealed a significant capacitance of 152.1 F g^{-1} over a wide potential range of -0.30 to +1.42, operating at a current density of 5 A g^{-1} . Furthermore, it exhibited a low equivalent series resistance (ESR) of 0.16Ω , showcasing its efficiency. The HSC also demonstrated a maximum energy density of 41.8 W h kg^{-1} at 5 A g^{-1} , along with a remarkable power density of 8566 W kg^{-1} at 25 A g^{-1} . Notably, there was a consistent 13% increase in energy efficiency over 10,000 cycles, indicating promising potential for continuous improvements. These findings underscore the notable capability of the supercapacitor to store and release energy rapidly and efficiently, in addition to efficiencies exceeding 94%, emphasizing its high charge transfer capacity. This study provides valuable insights for the development and enhancement of supercapacitors targeted for advanced energy storage applications.

Keywords: supercapacitor; metal-organic frameworks; carbon nanotubes; redox electrolyte.

ABREVIATURAS

ACN: Acetonitrila
BDC: ácido 1,4-benzenodicarboxílico
BET: *Brunauer-Emmett-Teller*
CCDC: *Crystal Cambridge Data Center*
CDG: Carga e Descarga Galvanostática
CE: Contra Eletrodo
CEFET-MG: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
COP27: 27ª Conferência do Clima
CP: Carbonato de Propileno
DCE: Dupla Camada Elétrica
DMF: Dimetilformamida
DQ: Departamento de Química
DRX: Difração de Raios X
DTG: Termogravimétrica Derivada
EDLC: *Electrical Double Layer Capacitors*
EDS: Espectroscopia de Raios X por Dispersão em energia
EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPG: Eletrólitos Poliméricos Géis
GFN: Grafeno
GO: Óxido de Grafeno
HKUST: *Hong Kong University of Science and Technology*
IRMOF: *Isorecticular Metal–Organic Framework*
IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*
IV: Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho
LI: Líquido Iônico
LIC: *Leiden Institute of Chemistry*
MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
MIL: *Material Institute Lavoisier*
MOF: *Metal Organic Frameworks*
MWCNT: *Multi-Walled Carbon Nanotubes*
NTC: Nanotubo de Carbono
PEH: Plano Externo de Helmholtz
PEM: *Proton Exchange Membrane*
PIH: Plano Interno de Helmholtz
PVA: Poli(vinil álcool)
PVdF Fluoreto de poli(vinilideno)
r-GO: Óxido de Grafeno reduzido
RSE: Resistência em Série Equivalente
SC: Supercapacitores

SCH: Supercapacitor Híbrido
SOFC: *Solid Oxide Fuel Cell*
SWCNT: *Single-Walled Carbon Nanotubes*
TGA: Análise Termogravimétrica
UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais
UiO: *University in Oslo*
VC: Voltametria Cíclica
WE: Eletrodo de Trabalho
ZIF: *Zeolite Imidazol*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação dos diferentes tipos de dispositivos de armazenamento eletroquímico de energia baseada no seu mecanismo de funcionamento. Adaptada de Schoetz et al. 2022.....	23
Figura 2. Representação esquemática de uma bateria de LiCoO_2 . Adaptada de Bocchi et al. 2000.....	24
Figura 3. Representação esquemática de operação de célula de combustível. Adaptada de Schulze et al. 2009.....	25
Figura 4. Representação esquemática de supercapacitor com a formação da dupla camada elétrica. Adaptada de Li et al. 2013.....	26
Figura 5. Diagrama de Ragone. Adaptada de Mclean, et al. 2006.....	26
Figura 6. Comparação do comportamento eletroquímico para uma bateria e um supercapacitor típicos: (a, b) Curvas de voltametria cíclica e (c, d) curvas de carga-descarga galvanostáticas. Adaptada de Shao et al. 2018	28
Figura 7. Representação esquemática com a classificação dos supercapacitores. Adaptado de Shao et al. 2018.....	30
Figura 8. Esquema do modelo de dupla camada mais aceito atualmente.....	32
Figura 9. Representação esquemática de um capacitor eletroquímico de dupla camada. Adaptada de Zhou et al. 2018.....	33
Figura 10. Representação esquemática de um pseudocapacitor mostrando a reação redox no material ativo do eletrodo. Adaptada de Chen et al 2017	35
Figura 11. Representação esquemática de um supercapacitor assimétrico/híbrido ilustrando os mecanismos de armazenamento de carga faradaico e capacitivo. Adaptada de Chen et al. 2017	36
Figura 12. Classificação dos eletrólitos para supercapacitores. Adaptado de Martins et al. 2020, Zong et al. 2015, Galinski et al. 2006, Ayalneh Tiruye et al. 2015.....	37
Figura 13. Estrutura Cristalina da MOF-5. Adaptada de Yaghi et al. 2019.....	41
Figura 14. (a) Levantamento estatístico global de trabalhos acadêmicos utilizando MOF na área de Química. (b) Gráfico apresentando o número de documentos publicados sobre MOF de 2018 a 2023. Adaptado de Lens Scholarly n.d.....	42

Figura 15. Representação esquemática dos métodos de síntese, temperaturas de reação e produtos finais da reação na síntese de MOF. Adaptado de Stock et al. 2013	43
Figura 16. Classificação das estruturas metalorgânicas de acordo com seus modelos dimensionais	44
Figura 17. Modelos dimensionais das redes metalorgânicas (a) Estrutura de Ni-MOF sintetizada, composta por cadeia 1D em zigue-zague a partir do $\text{Ni}_3(\text{BTC})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ cristalino; (b) Modelo de preenchimento de espaço da MOF Cu-HAB 2D; (c) Estrutura cristalina da MOF UiO-66 (Zr) 3D. Adaptado de Raje et al. 2022.....	44
Figura 18. Representação da estrutura cristalina de duas diferentes MOFs: (a) MOF-5, com dois tamanhos diferentes de poros; esferas amarelas representando os poros maiores e as esferas alaranjadas os poros menores. e (b) estrutura da MOF-74, também conhecida como MOF de metal aberto. Adaptado de Yaghi et al. 2019 e Liu et al. 2012, respectivamente.....	46
Figura 19. Representação esquemática da estrutura de uma folha de grafeno (a), NTC de parede simples (b) e NTC de paredes múltiplas (c). Adaptado de Sheikhpour et al. 2020.....	47
Figura 20. Material compósito preparado com MOF e NTC para eletrodo de supercapacitor. Adaptado de Sundriyal et al. 2018.	48
Figura 21: Material compósito preparado com MOF e r-GO para eletrodo de supercapacitor. Adaptado de Singh et al. 2021.....	49
Figura 22. Representação esquemática da estrutura cristalina da Ce-UiO-66. Adaptada de Zhang et al 2019.....	50
Figura 23. Representação esquemática da célula eletroquímica de medida em 3 eletrodos. (a) Montagem contendo eletrólito aquoso redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ e (b) contendo o eletrólito polimérico gel $\text{PVA}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$	53
Figura 24. Representação esquemática da célula eletroquímica de medida de 2 eletrodos.	54
Figura 125. Curvas de TG e DTG da amostra de Ce-UiO-66 em atmosfera dinâmica de ar sintético.....	58
Figura 26. Espectro de IV para Ce-UiO-66.....	59
Figura 27. Espectro Raman de Ce-UIO-66.....	60
Figura 28. Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para a Ce-UiO-66.....	61
Figura 29. Padrões de Raios X de pó da MOF de Ce-UiO-66.....	63

Figura 30. Imagem MEV de Ce-UiO-66 em diferentes magnificações.....	64
Figura 31. Imagens MEV do compósito de Ce-UiO-66/MWCNT em diferentes magnificações.....	64
Figura 32. Imagens MEV do compósito de Ce-UiO-66/r-GO em diferentes magnificações.....	65
Figura 33. Mapa de EDS dos elementos Ce, C, e O.....	66
Figura 34. Imagens de MET em diferentes magnificações para a MOF Ce-UiO-66 (a, b), (c) estruturas microporosas do material e para o compósito Ce-UiO-66/MWCNT (c, d, e)	67
Figura 35. Imagens de MET em diferentes magnificações para o compósito Ce-UiO-66/r-GO.....	67
Figura 36. Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com eletrólito $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (a) e em contato com eletrólito $\text{PVA}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (b). Linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura para o eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com eletrólito $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (c) e em contato com eletrólito $\text{PVA}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (d).....	69
Figura 37. Gráficos de VC sobrepostos do eletrólito aquoso redox e polimérico gel...	72
Figura 38. Diagramas de Nyquist do eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (a, b) e com o eletrólito gel $\text{PVA}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (c, d). Diagramas a esquerda (b, d) representam a região de alta frequência e diagramas a direita (a,c) representam toda a faixa de frequência estudada.....	73
Figura 39. Curvas de carga e descarga galvanostáticas em diferentes densidades de corrente para o eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com eletrólito aquoso redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (a) e polimérico gel $\text{PVA}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (b).....	74
Figura 40. Gráficos (a) Capacitância específica (C_{esp}); (b) Resistência em Série equivalente (RSE) e (c) eficiência coulômbica ($\mathcal{E}$) em função das correntes aplicadas.....	75
Figura 41. Desempenho cíclico da célula composta do eletrodo (a) Ce-UiO-66/MWCNT e eletrólito aquoso redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/$ (b) Ce-UiO-66/MWCNT e eletrólito polimérico $\text{PVA}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$	77
Figura 42: Curvas de voltametria cíclica do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) $\text{PVA}/\text{H}_2\text{SO}_4$ Ce-PVA/ H_2SO_4 Ce-UiO-66/MWCNT (+)	79
Figura 43. Diagrama de Nyquist para o do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) $\text{PVA}/\text{H}_2\text{SO}_4$ Ce-PVA/ H_2SO_4 Ce-UiO-66/MWCNT (+)	80

Figura 44. Curvas de carga e descarga do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) PVA/H ₂ SO ₄ Ce-PVA/H ₂ SO ₄ Ce-UiO-66/MWCNT (+) em várias densidades de corrente.....	82
Figura 45. Curvas de carga e descarga em configuração 2-3 do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) PVA/H ₂ SO ₄ Ce-PVA/H ₂ SO ₄ Ce-UiO-66/MWCNT (+)	82
Figura 46 Gráficos de eficiência coulômbica e rate capability para o SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) PVA/H ₂ SO ₄ Ce-PVA/H ₂ SO ₄ Ce-UiO-66/MWCNT (+)	84
Figura 47: Diagrama de Ragone do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) Ce-UiO-66/r-GO (-) PVA/H ₂ SO ₄ Ce-PVA/H ₂ SO ₄ Ce-UiO-66/MWCNT (+)	85
Figura 48. Desempenho cíclico d do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) PVA/H ₂ SO ₄ Ce-PVA/H ₂ SO ₄ Ce-UiO-66/MWCNT (+)	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros texturais da Ce-UiO-6662

Tabela 2 - Diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE) e razão entre as correntes de pico i_{p_a} ($/i_{p_c}$) em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com eletrólito aquoso e polimérico gel.....70

Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos calculados para o (SCH) sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+)83

Tabela 4 - Parâmetros de desempenho cíclico calculados para o (SCH) sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+)87

.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	29
Equação 2.....	57
Equação 4.....	57
Equação 5.....	57
Equação 6.....	57
Equação 7.....	57
Equação 8.....	57
Equação 9.....	57
Equação 10.....	57
Equação 11.....	57
Equação 12.....	62
Equação 13.....	71

Sumário

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	20
2. OBJETIVO GERAL	22
2.1 Objetivos específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	23
3.1 Dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia.	23
3.2 Supercapacitores	29
3.2.1 Tipos de Supercapacitores.....	29
3.2.1.1 Supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLC) ou de primeira geração ...	30
3.2.1.2 Pseudocapacitores	33
3.2.1.3 Supercapacitores assimétricos.....	35
3.2.1.4 Supercapacitores híbridos	36
3.2.2 Eletrólitos para Supercapacitores	36
3.3 Aplicações de redes metalorgânicas para armazenamento de energia.....	41
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	51
4.1 Síntese da Ce-UiO-66	51
4.2 Preparo dos eletrodos Ce-UiO-66/MWCNT.....	51
4.2.1 Preparo dos eletrodos Ce-UiO-66/r-GO.....	51
Para o preparo dos eletrodos de Ce-UiO-66/r-GO, o óxido de grafeno reduzido foi ...	51
4.3 Preparo dos eletrólitos $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{PVA}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4/$ e $\text{PVA}/\text{H}_2\text{SO}_4$...	52
4.4 Montagem da célula eletroquímica de medida em 3 eletrodos	52

4.4.1 Montagem da célula eletroquímica de medida em 2 eletrodos (célula completa)	53
4.5 Técnicas de caracterização	54
4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)	54
4.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	54
4.5.3 Caracterização textural por adsorção e dessorção de nitrogênio	55
4.5.4 Espectroscopia Raman	55
4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
4.5.6 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)	55
4.5.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	55
4.5.8 Difração de Raios X (DRX)	56
4.5.8 Voltametria cíclica (VC)	56
4.5.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	56
4.5.10 Carga e descarga galvanostática (CDG)	56
4.5.11 Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 Caracterização da MOF de Ce-UiO-66	58
5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)	58
5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	59
5.1.3 Espectroscopia Raman	60
5.1.5 Difração de Raios X (DRX)	62
5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63

5.1.7 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS).....	65
5.1.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	66
5.2 Desempenho eletroquímico do eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso redox ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) e eletrólito polimérico gel (PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$).....	68
5.2.1 Voltametria cíclica (VC) do eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso redox ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) e eletrólito polimérico gel (PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$).....	68
5.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) do eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) e polimérico gel (PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$).....	72
5.2.3 Carga e descarga galvanostática (CDG) do eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) e polimérico gel (PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$)	74
5.3 Ciclabilidade do eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso e eletrólito polimérico gel.	76
5.4 Supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido.....	78
5.4.1 Voltametria cíclica do supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido.....	79
5.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) do supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido.	80
5.4.3 Carga e descarga galvanostática (CDG) do supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido.....	81
5.5 Ciclagem galvanostática do supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido.	86
6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
ANEXO: Produção científica.....	113

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A ONU em 2015, estabeleceu os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que são um conjunto de 17 metas globais com prazos definidos para serem alcançados até 2030, abrangendo diversas áreas de desenvolvimento sustentável, como erradicação da pobreza, igualdade de gênero, acesso à educação de qualidade, ação contra as mudanças climáticas, entre outros. Dentre esses, o ODS de número 7, tem como principal objetivo assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível à energia para todas e todos. Para isso é necessário, aumentar substancialmente a participação de energias renováveis na matriz energética mundial, dobrar a taxa global de melhoria da eficiência energética, reforçar a cooperação internacional para facilitar o acesso a pesquisa e tecnologias de energia limpa. Além disso, é necessário até 2030 expandir a infraestrutura, modernizar as tecnologias e fornecer esses serviços de energia para todos os países em desenvolvimento [1].

Os dados da matriz energética mundial demonstram que a maior parte das fontes geradoras de energia está ligada a queima de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural. A utilização desses recursos é responsável pela emissão de gases de efeito estufa que contribuem para o aquecimento global. No Brasil, o cenário é diferente pois, apesar de ser o sexto maior emissor de gases de efeito estufa do planeta, as fontes renováveis de energia ainda ocupam a maior parte da matriz energética brasileira, com 48,4% *versus* 15% na matriz energética mundial [2].

Ainda assim, o Brasil possui uma significativa responsabilidade na redução dessas emissões. A partir deste cenário, durante a 27ª edição da Conferência do Clima (COP27) ocorrida em novembro de 2022, o governo recém-eleito do país fez um forte apelo ao cumprimento dos compromissos estabelecidos pelo Acordo de Paris, visando estabilizar o aquecimento global em 1,5°C e mitigar os severos impactos da crise climática [3], [4]. Ao reafirmar seu compromisso com a sustentabilidade econômica e ambiental do planeta, o Brasil ganhou destaque apresentando propostas no campo da energia verde devido ao seu vasto potencial em energia renovável. Essa atuação o posicionou como um dos líderes no mercado global de carbono [5], [6], [7].

O uso de sistemas de armazenamento de energia eletroquímicos é essencial para maximizar o aproveitamento de fontes renováveis e reduzir o uso de combustíveis fósseis e emissões de gases de efeito estufa, dentre eles, destacam-se (baterias, células a combustível e supercapacitores). As baterias e células a combustível são dispositivos que têm um papel fundamental na indústria de veículos elétricos e híbridos devido à sua alta densidade de energia, longa vida útil e baixa taxa de autodescarga [8]. Já os supercapacitores (SCs) têm se destacado principalmente por apresentarem cumulativamente propriedades como alta densidade de potência, baixo peso, alta ciclabilidade, possibilidade de flexibilização e miniaturização; requisitos importantes para a crescente indústria dos dispositivos eletroportáteis. Em sistemas automotivos eles são aplicados em conjunto às baterias quando é demandada energia em pulsos, como na aceleração e na retomada de velocidade após a frenagem do veículo [9], [10].

Portanto, compreendendo a importância ambiental, o valor tecnológico e a sustentabilidade energética, o presente trabalho visa contribuir para o setor de armazenamento de energia por meio do desenvolvimento de sistemas de armazenamento eletroquímicos (supercapacitores) que sejam eficientes, modernos e preferencialmente de baixo custo. Isso justifica esforços de pesquisas no campo dos novos materiais, sobretudo aqueles eletroquimicamente ativos e no desenvolvimento e na otimização de células.

2. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo geral a preparação e a caracterização eletroquímica de supercapacitores baseados em um nanocompósito preparado a partir de uma rede metalorgânica de Ce/nanomateriais de carbono em contato com o eletrólito redox de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

2.1 Objetivos específicos

São objetivos específicos do trabalho:

- Caracterizar as propriedades físico-químicas da MOF de Ce-UiO-66;
- Preparar eletrodos compósitos de Ce-UiO-66/MWCNT e Ce-UiO-66/r-GO;
- Preparar células eletroquímicas na configuração de três eletrodos utilizando o eletrodo compósito de Ce-UiO-66/MWCNT e o eletrólito redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ em solução aquosa de ácido sulfúrico;
- Preparar células eletroquímicas na configuração de três eletrodos utilizando o eletrodo compósito de Ce-UiO-66/MWCNT e o eletrólito polimérico gel com aditivo redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$;
- Avaliar o mecanismo e desempenho eletroquímico dos eletrodos de Ce-UiO-66/MWCNT imersos no eletrólito redox (líquido e polimérico gel);
- Preparar um supercapacitor assimétrico (célula completa) com os materiais de eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT, Ce-UiO-66/r-GO e com o eletrólito contendo o aditivo redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$;

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia

Os dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia conhecidos atualmente se dividem entre baterias, células a combustível e supercapacitores. Eles são classificados de acordo com os mecanismos de armazenamento de energia em cada caso, sendo esses faradaicos, capacitivos ou pseudocapacitivos. As contribuições relativas de cada mecanismo determinam os princípios operacionais e o desempenho eletroquímico do sistema como um todo [9]. A **Figura 1** mostra uma classificação dos diferentes tipos de sistemas de armazenamento eletroquímicos baseado no seu mecanismo de funcionamento.

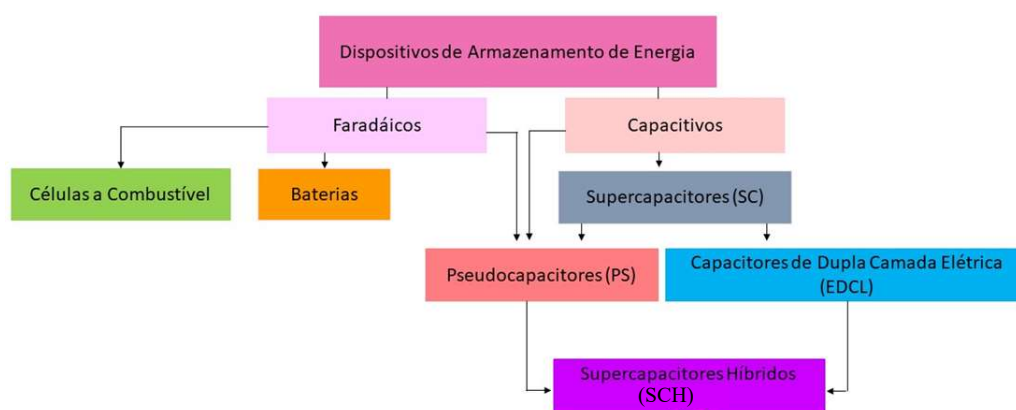


Figura 1. Classificação dos diferentes tipos de dispositivos de armazenamento eletroquímico de energia baseada no seu mecanismo de funcionamento. Adaptada de Schoetz et al. 2022 [9].

As baterias e as células a combustível são sistemas que fornecem energia elétrica por meio de reações eletroquímicas durante o processo de carga e descarga, ou seja, a energia é fornecida por meio de processos faradaico devido a reações redox na interface do eletrodo/eletrólito envolvendo a transferência de elétrons [10].

Diferentes aplicações exigem baterias com diferentes propriedades e as características de cada célula estão relacionadas com seus materiais constituintes. Por exemplo, as baterias primárias não podem ser recarregadas após a descarga, devido ao esgotamento de um ou mais materiais eletroquimicamente ativos [11].

De forma oposta, as baterias secundárias podem ser recarregadas a partir de uma fonte externa após a descarga, revertendo a corrente entre o cátodo e o ânodo. Atualmente, a maioria das aplicações desse tipo de bateria se dá na indústria de eletrônicos portáteis (baterias de íons-lítio) e de automóveis (baterias chumbo ácido) que chegam a produzir 2,1 V por célula [11], [12].

Com os avanços tecnológicos, grande parte dos eletroportáteis é alimentada pelas baterias de íons de lítio (íons-Li). Gerando 3 V por célula, esta tecnologia é baseada na habilidade dos íons Li^+ de se intercalarem (processo reversível) na estrutura do cátodo e do ânodo. Normalmente, os cátodos são compostos por óxidos de metais litiados como LiMO_2 e LiMO_4 (M corresponde a um metal de transição como V, Co, Cr, Ni, Ti, Mn), fosfatos litiados (LiFePO_4) e também V_2O_5 . Para os ânodos, em geral são empregados óxidos de estanho (SnO , SnO_2), óxidos de titânio (TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) e principalmente materiais gráfiticos [13], [14].

A **Figura 2** mostra uma representação esquemática de uma bateria de íons-Li convencional contendo um cátodo de LiCoO_2 e um ânodo de grafite, bem como suas reações e seu mecanismo de intercalação. Durante a descarga da célula, o material ativo que compõe o eletrodo negativo da bateria (ânodo) é oxidado fornecendo elétrons para o circuito externo. Já o material ativo que compõe o eletrodo positivo (cátodo) recebe elétrons do circuito externo e é reduzido. Simultaneamente, espécies iônicas provenientes do eletrólito participam das reações de oxidação e redução nos eletrodos e o transporte de carga resultante da difusão dos íons mantém a eletroneutralidade do sistema.

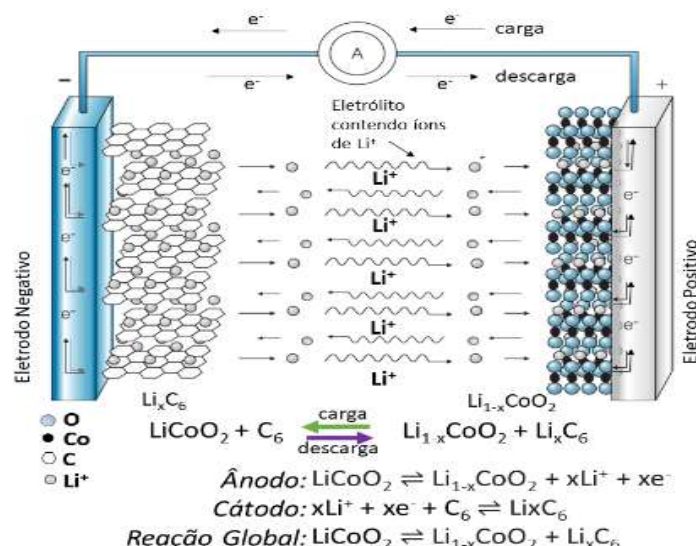


Figura 2. Representação esquemática de uma bateria de LiCoO_2 . Adaptada de Bocchi et al. 2000 [15].

Diferente das baterias, as células a combustível são células voltaicas que realizam a conversão de combustíveis como gás hidrogênio (H_2) e gás metano (CH_4) em energia elétrica [11]. Com frequência as células são classificadas conforme o combustível ou a sua temperatura de operação, com destaque para a membrana de eletrólito polimérico, do inglês *proton exchange membrane* (PEM) operando a 80°C e as células de combustível de óxido sólido, do inglês *solid oxide fuel cell* (SOFC) operando de 700 a 1000°C [16]. Os sistemas de células a combustível mais comuns envolvem a reação de gás hidrogênio e gás oxigênio para formar água líquida, conforme

representação apresentada na **Figura 3**. Elas empregam gás hidrogênio como combustível e gás oxigênio proveniente do ar como oxidante, gerando cerca de 1 V [17].

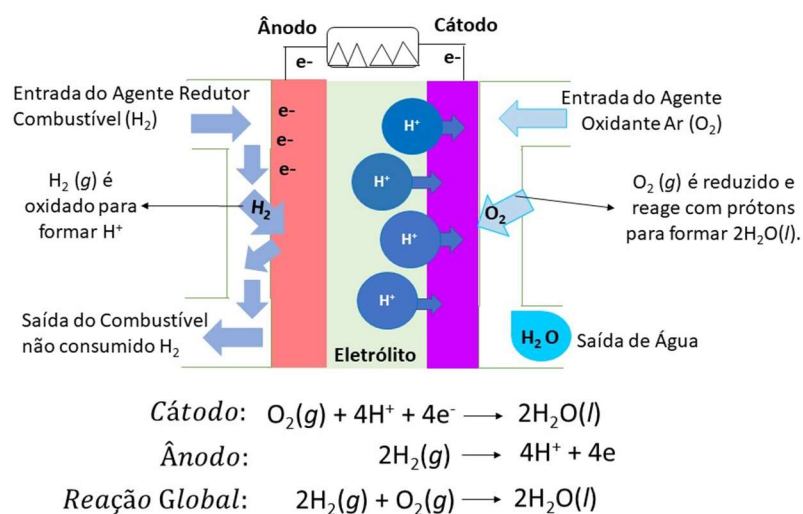


Figura 3. Representação esquemática de operação de célula de combustível. Adaptada de Schulze et al. 2009 [17].

Já os supercapacitores são dispositivos que armazenam e liberam energia por meio de adsorção e dessorção reversível de íons nas interfaces entre materiais do eletrodo e eletrólito [18]. Isso significa que, durante o carregamento, as cargas positivas (cátions) são acumuladas no eletrodo negativo e as cargas negativas (ânions) são acumuladas no eletrodo positivo, gerando uma dupla camada elétrica (DCE), possibilitando assim o armazenamento de energia na forma de um campo elétrico. Durante a descarga, o processo é inverso, ocorrendo a transferência das cargas da dupla camada elétrica [9]. Em contraste com um capacitor convencional formado por placas paralelas, os SCs possuem eletrodos de alta área superficial, geralmente produzidos com materiais de carbono impregnados com um eletrólito, que eleva a capacitância do dispositivo de forma mais significativa que a dos capacitores convencionais [19], [20]. A **Figura 4** apresenta uma representação esquemática de um supercapacitor com a formação da DCE nas duas interfaces eletrodo/eletrólito.

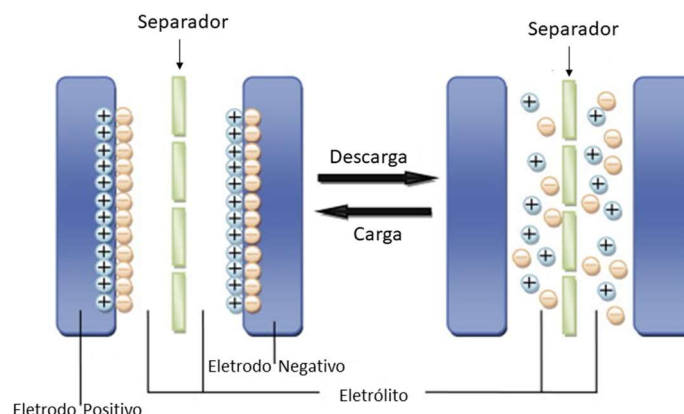


Figura 4. Representação esquemática de supercapacitor com a formação da dupla camada elétrica. Adaptada de Li et al. 2013 [21].

Os dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia, além de possuírem mecanismos distintos de funcionamento, possuem uma diferença fundamental no que se refere às suas densidades de energia e potência. Os supercapacitores operam por mecanismo de dupla camada elétrica, no qual o armazenamento da energia ocorre por processos eletrostáticos sem transferência de elétrons e sem consumo dos materiais dos eletrodos, enquanto os outros dois operam por mecanismos faradaicos, com a transferência de elétrons entre os materiais do eletrodo e do eletrólito através de reações redox que são cineticamente dependentes [22], [23], [24].

A **Figura 5** mostra o diagrama de Ragone, que é um gráfico usado para comparar o desempenho em termos de densidades de energia e potência de vários dispositivos como baterias, células a combustível e supercapacitores [22].

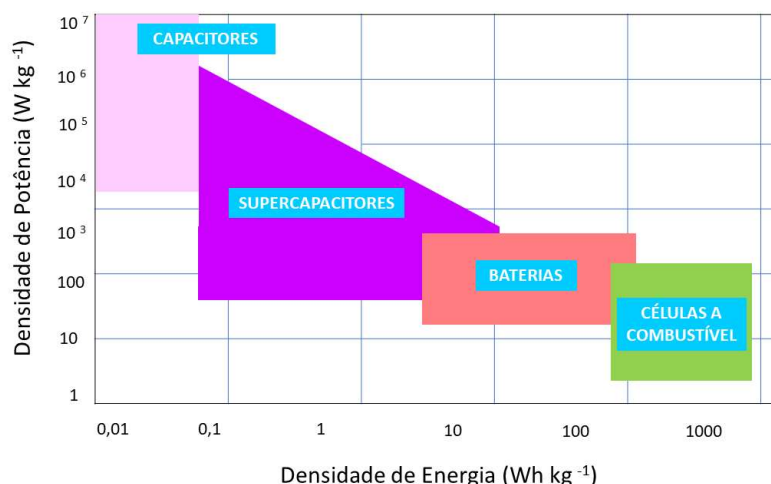


Figura 5. Diagrama de Ragone. Adaptada de Mclean, et al. 2006 [20].

Como observado na **Figura 5** as baterias e células a combustível possuem altas densidades de energia, sendo capazes de fornecer grandes quantidades de energia por massa ou volume de material ativo, e, portanto, fundamentais em aplicações que demandam energia por longos períodos [25]. A família de baterias recarregáveis, particularmente baterias de íon metálico, incluindo as de íons de lítio, são amplamente usadas no segmento de veículos de pequeno e médio transporte, como veículos elétricos e híbridos [26]. De acordo com dados da Agência Internacional de Energia, esses dispositivos também possuem aplicações estacionárias. Excluindo o armazenamento hidrelétrico bombeado, mais de 90% das novas instalações de armazenamento de energia em aplicações estacionárias são acionadas por baterias de íons de lítio [27]. Células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC), são normalmente empregadas nos setores residencial de geração de energia e comercial [28].

Os supercapacitores apresentam maiores valores de densidades de potência (taxa de velocidade na qual a energia é fornecida ao sistema requisitante) quando comparados às baterias e células a combustível, apesar de ainda fornecerem menores valores de densidades de energia. Por exemplo, alguns supercapacitores podem chegar a fornecer densidade de potência da ordem de 10^7 W kg^{-1} , mas tradicionalmente fornecem densidades de energia abaixo de 10 Wh kg^{-1} [29], [30].

Devido a isso, SCs são utilizados em aplicações conjuntas com baterias, sendo acionados quando há uma demanda de energia em pulsos, como por exemplo, na aceleração e retomada de velocidade de um veículo elétrico, flash de câmeras digitais, ligar dispositivos eletrônicos, entre outras aplicações. O rápido fornecimento de energia pode ser explicado porque o processo de armazenamento e liberação de energia ocorre na dupla camada elétrica e envolve apenas um rearranjo de cargas e não reações químicas [25].

Essa rápida resposta à demanda de energia é oposta a que acontece em baterias e células a combustível, pois o mecanismo de funcionamento desses dispositivos é baseado em reações redox (processos faradaicos) que são controladas cineticamente. Supercapacitores, baterias e células a combustível também se diferenciam em relação a ciclabilidade. Enquanto os supercapacitores podem facilmente exceder 1 milhão de ciclos, as reações não reversíveis que ocorrem no interior das células a combustível e das baterias reduzem a ciclabilidade e, a longo prazo, a estabilidade desses dispositivos [31]. Além disso, pode-se citar que supercapacitores apresentam ainda maior segurança operacional, rápido carregamento e maior eficiência coulômbica quando comparado com as baterias [32].

Uma outra característica importante que diferencia supercapacitores de baterias é em relação aos processos de carga e descarga. Em SCs há um aumento/diminuição linear do potencial em relação a corrente de carga/descarga e, consequentemente também em relação a carga acumulada/liberada nos eletrodos do dispositivo conforme ilustrado na **Figura 6**. Em relação a varredura em potencial, SCs geralmente mostram uma carga acumulada independente em relação a mudança do potencial. Assim, um voltamograma cíclico (técnica que monitora a corrente com relação ao potencial) de um

supercapacitor (**Figura 6(a)**) deve apresentar uma forma retangular, pois a corrente é praticamente constante durante os processos de carga e descarga. Baterias, por outro lado, mostram picos proeminentes devido a ocorrência das reações redox (**Figura 6 (b)**). Curvas galvanostáticas de carga e descarga de um supercapacitor (**Figura 6 (c)**) exibem uma forma triangular com um valor de inclinação constante. Em contrapartida, uma bateria normalmente exibe um *plateau* na carga e descarga com um potencial constante (**Figura 6 (d)**). Curvas galvanostáticas de carga/descarga mostram a variação da voltagem da célula em relação ao tempo quando é aplicada uma corrente no sistema [31], [33].

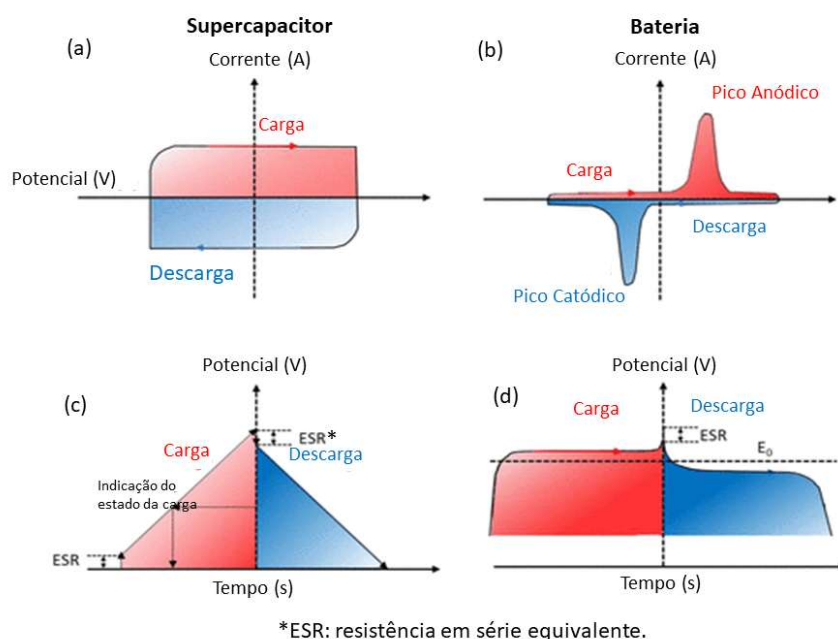


Figura 6. Comparação do comportamento eletroquímico para uma bateria e um supercapacitor típicos: (a, b) Curvas de voltametria cíclica e (c, d) curvas de carga-descarga galvanostáticas. Adaptada de Shao et al. 2018 [31].

Além dessas diferenças fundamentais nos mecanismos de funcionamento de supercapacitores e baterias, a capacidade de armazenamento de energia desses dispositivos também é expressa de forma distinta. Nos SCs ela é expressa em capacitância (C), uma constante definida por $C = \Delta Q / \Delta V$, em que ΔQ é a quantidade de carga armazenada nos eletrodos do supercapacitor quando se aplica uma diferença de potencial ΔV entre o cátodo e o ânodo no dispositivo. No sistema internacional de unidade a capacitância é expressa em Farad (F). Já em uma bateria, o armazenamento de energia é expresso em capacidade, que está relacionada com a quantidade de carga armazenada nos eletrodos da bateria devida exclusivamente a reações faradaicas e é expressa em unidades de miliampere-hora (mA h) [31]. Por se tratar de supercapacitores, o presente trabalho, irá considerar o conceito de capacitância no que se refere ao armazenamento de energia.

3.2 Supercapacitores

Supercapacitores, também chamados de capacitores eletroquímicos, são um tipo especial de capacitores formados por dois eletrodos de alta área superficial e alta condutividade eletrônica, como materiais carbonáceos, alguns óxidos metálicos e polímeros condutores. Esses eletrodos estão em contato direto com um eletrólito de alta condutividade iônica, mas separados entre si por meio de um separador, que funciona como isolante elétrico para evitar curto-circuito na célula, permitindo a passagem somente de íons para manter a eletroneutralidade do sistema [31], [34].

A capacitância em um supercapacitor é determinada pela equação 1 abaixo, na qual ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, ϵ_r a permissividade relativa do eletrólito, A a área superficial efetiva dos materiais de eletrodo que são acessíveis aos íons do eletrólito e d da distância efetiva de separação de cargas na dupla camada elétrica (**Equação 1**) [31].

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad \text{Equação 1}$$

É importante mencionar que não há uma perspectiva real de substituição de baterias ou células a combustível por supercapacitores isoladamente. Existem demandas para operação conjunta de supercapacitores com baterias e células a combustível como os sistemas eletromecânicos de veículos híbridos e elétricos, sistemas de nivelamento e armazenamento de energia gerada em usinas eólicas ou painéis solares e em sistemas de frenagem de veículos elétricos [35].

3.2.1 Tipos de Supercapacitores

Os avanços das pesquisas nas áreas de Ciências dos Materiais e armazenamento de energia com foco em supercapacitores permitiram a utilização de diferentes materiais nos eletrodos e eletrólitos dos SCs, propiciando assim o surgimento de vários tipos de supercapacitores em diferentes configurações de montagens, cada uma com características únicas e adequadas para aplicações específicas. Essa classificação se baseia em parâmetros como mecanismo de armazenamento de energia, configurações de montagem da célula e materiais dos eletrodos [31]. A **Figura 7** mostra um esquema simplificado de classificação de supercapacitores.

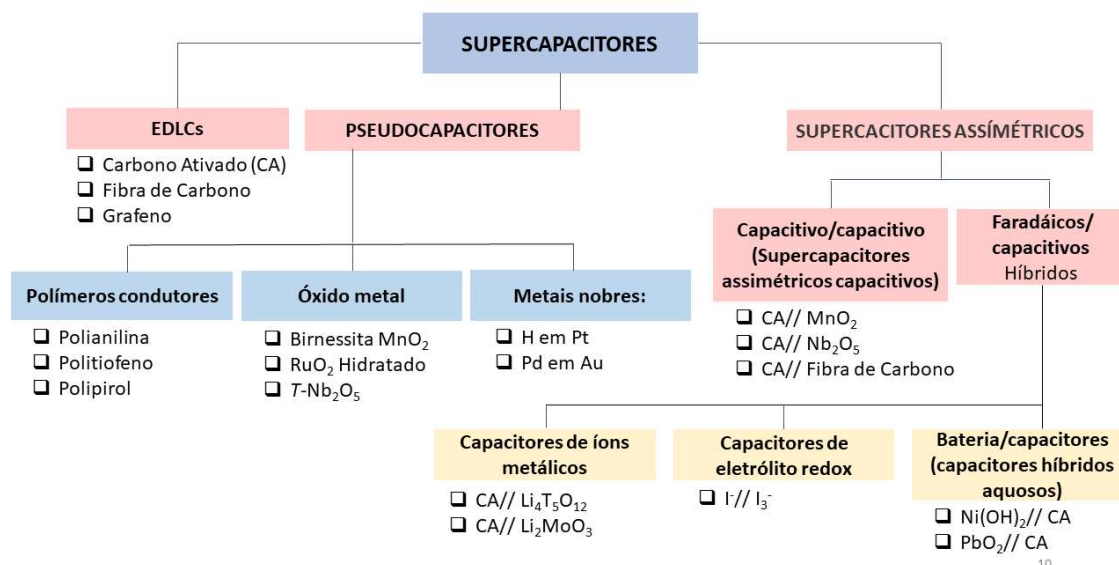


Figura 7. Representação esquemática com a classificação dos supercapacitores. Adaptado de Shao et al. 2018 [31].

Como mostrado na Figura acima, supercapacitores podem ser classificados em três diferentes tipos, (i) capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs), (ii) pseudocapacitores e (iii) supercapacitores assimétricos [31], [36], [37].

(i) Supercapacitores de dupla camada elétrica: o armazenamento de energia ocorre por processos eletrostáticos sem transferência de elétrons e sem consumo dos materiais do eletrodo;

(ii) Pseudocapacitores: o armazenamento de energia ocorre por meio de reações de oxirredução devido a presença de compostos eletroquimicamente ativos no eletrodo ou no eletrólito;

(iii) Supercapacitores assimétricos: são subdivididos em assimétricos capacitivos e híbridos. Nos assimétricos capacitivos ambos os eletrodos são puramente capacitivos (não há ocorrência de processos faradâicos), porém com massas ou materiais diferentes. Já os assimétricos híbridos são formados por eletrodos em que ocorrem processos capacitivos em um eletrodo e faradâicos do tipo bateria em outro eletrodo.

3.2.1.1 Supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLC) ou de primeira geração

Os capacitores eletroquímicos de dupla camada ou EDLCs, sigla em inglês para *electrical double layer capacitors*, são compostos por dois eletrodos porosos de alta área superficial imersos em um eletrólito. Ao ser aplicado uma diferença de potencial entre

os dois eletrodos, uma carga $+q$ é acumulada no eletrodo positivo e uma carga igual e de sinal oposto, $-q$, é acumulada no eletrodo negativo. Os íons de carga oposta presentes no eletrólito são atraídos para as superfícies dos eletrodos ocorrendo a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, a qual pode ter uma espessura da ordem de 5 a 10 angströms a depender da concentração e tamanho dos íons [38], [39], [40]. Na dupla camada elétrica a energia é armazenada na forma de campo elétrico devido à adsorção reversível dos íons do eletrólito sem que haja transferência de elétrons entre eles [41]. Desse modo, a capacitância dos EDLCs vai depender intrinsecamente da área superficial e da porosidade dos eletrodos, que irão determinar a acessibilidade dos íons do eletrólito ao material do eletrodo para ocorrer a formação da dupla camada elétrica.

Como os SCs são baseados na formação dessa dupla camada, o entendimento de sua estrutura é importante tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. O primeiro modelo bem aceito de dupla camada foi proposto Von Helmholtz, no século XIX que considera a dupla camada como sendo rígida, onde os íons do eletrólito se alinham em um plano a uma distância do eletrodo igual ao raio das espécies carregadas, apresentando apenas uma camada de solvatação [42]. Assim, de acordo com o modelo Helmholtz, duas camadas de cargas opostas são formadas simultaneamente na interface eletrodo/eletrólito [43]. O modelo apresentou limitações significativas com relação à explicação de alguns fenômenos de maneira quantitativa. Isso ocorreu devido ao fato de se considerar a dupla camada como sendo rígida, e deste modo, foi necessário o desenvolvimento de um modelo mais completo [49]. Assim, Gouy e Chapman, entre 1910 e 1913, modificaram o modelo de Helmholtz considerando a distribuição da carga contínua ao longo de uma camada em solução eletrolítica denominada camada difusa [44], [45].

Este modelo considera que o potencial e a concentração do eletrólito influenciam na dupla camada elétrica, e esta não é tão compacta como descrita por Helmholtz; ao contrário ela possui uma espessura variável, onde os íons podem se mover livremente (camada difusa). Esta camada inicia-se no eletrodo estendendo-se a uma certa distância ao longo da solução até que se atinjam as mesmas concentrações do *bulk* do eletrólito, a partir da qual as propriedades do eletrólito passam a ser constantes [46]. Este modelo também apresentava boa concordância com resultados experimentais apenas com sistemas contendo eletrólitos em baixa concentração [35]. Posteriormente, Stern em 1924 faz a fusão das ideias de Helmholtz e de Gouy e Chapman propondo que a camada difusa, na realidade, deveria se iniciar após uma distância tal do eletrodo que considerasse também a presença do solvente e camadas de solvatação dos íons. Essa distância ficou conhecida como plano externo de Helmholtz [31], [47].

Depois de algum tempo, a confirmação experimental da teoria de Stern foi feita por Grahane, que conseguiu medir a capacitância de um eletrodo de mercúrio em função dos potenciais em um eletrólito de NaF, que obteve resultados experimentais bastante similares à curva teórica de capacitância da dupla camada elétrica em função da potência [31], [47]. Ainda que o sucesso da interpretação de Stern dos modelos prévios de dupla

camada tenha sido alcançado, alguns fenômenos de adsorção iônica em todos os eletrólitos não foram possíveis de explicar. Dessa forma, o próprio Grahane propôs que os íons podem se aproximar do eletrodo de duas maneiras: (i) fraca, ou seja, sem deslocar moléculas de água de solvatação, com a distância íon-eletrodo correspondendo ao raio iônico somado do raio de solvatação das moléculas de água; (ii) forte, que ocorre com o deslocamento das moléculas de água de hidratação; assim, o íon se adsorve especificamente ao eletrodo e fica a uma distância mínima deste, sendo essa igual ao raio iônico [31], [47].

Com essas novas considerações, na década de 1960, Bockris, Devanathan e Muller propuseram o modelo que é atualmente aceito para a dupla camada elétrica [31], [47]. Nele considera-se que a partir da aproximação “forte” forma-se uma camada de íons especificamente adsorvidos denominada plano interno de Helmholtz (PIH) e a partir da aproximação “fraca”, forma-se o plano externo de Helmholtz (PEH), contendo os íons solvatados; e na sequência, existe a camada difusa, conforme proposto por Guoy e Champan [47]. Devido ao campo elétrico elevado nas proximidades do eletrodo, há um alto grau de orientação dos dipolos da água, no caso de eletrólitos aquosos, o que altera sua constante dielétrica em cada região da dupla camada. As moléculas em contato com o PIH têm constante dielétrica de 5; no PEH, as moléculas da camada de solvatação têm constante dielétrica de 36. Já na camada difusa, esse valor vai diminuindo até que o eletrólito passa a apresentar suas propriedades de *bulk*, que são constantes, e a constante dielétrica da água vale 80 [47]. A **Figura 8** ilustra o modelo da dupla camada mais aceito atualmente.

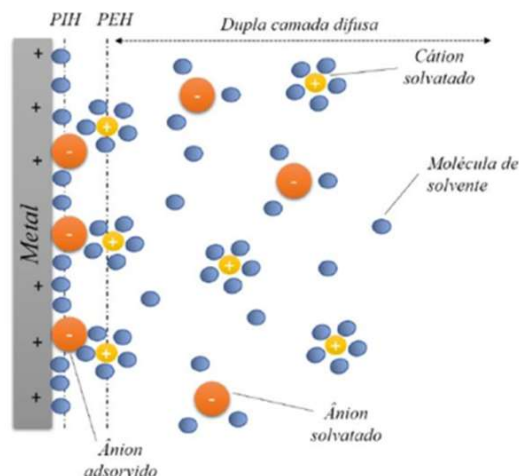


Figura 8. Esquema do modelo de dupla camada mais aceito atualmente.

O supercapacitor de dupla camada elétrica contém dois eletrodos, em contato com uma solução eletrolítica. Um separador permeável aos íons do eletrólito é colocado entre os eletrodos para evitar o contato entre eles e permitir o fluxo e a redistribuição de íons no eletrólito, mantendo a eletroneutralidade do sistema. De modo simplificado, durante o carregamento de um SC, o eletrodo negativo acumula um excesso de elétrons provocando o aumento da concentração local de cátions em sua interface e,

simultaneamente, os ânions são acumulados no eletrodo positivo em razão da deficiência de elétrons gerada nesse eletrodo. Assim, tem-se em cada interface uma separação de cargas entre um condutor iônico e um eletrônico denominada dupla camada elétrica [48]. A **Figura 9** ilustra o princípio de armazenamento de energia na dupla camada elétrica.

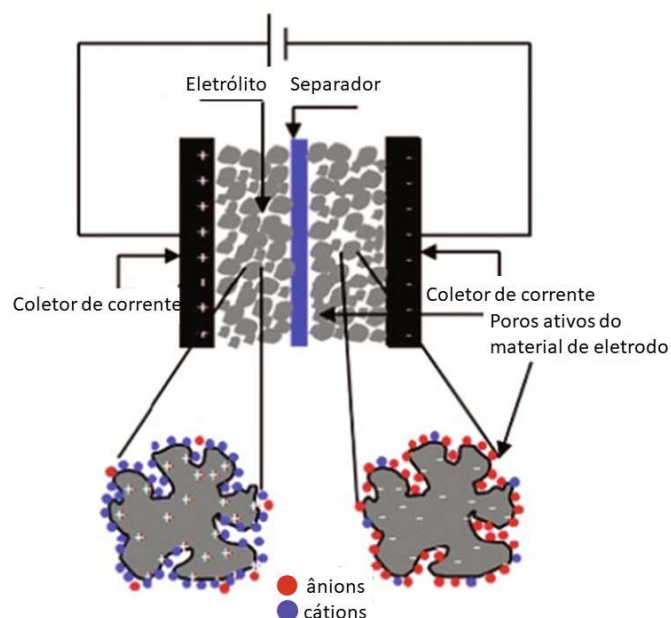


Figura 9. Representação esquemática de um capacitor eletroquímico de dupla camada. Adaptada de Zhou et al. 2018 [49].

Para que uma dupla camada elétrica seja efetivamente formada na interface eletrodo/eletrolito, os íons presentes no eletrólito devem ser capazes de acessar a estrutura porosa do eletrodo e, para isso, é ideal que o eletrólito tenha excelente molhabilidade e que os diâmetros dos íons e de sua camada de solvatação sejam compatíveis com o diâmetro dos poros do material do eletrodo. Materiais de carbono são comumente utilizados como eletrodos de SCs por possuírem propriedades como alta área superficial, elevada condutividade elétrica, boa estabilidade química e alta porosidade. Carvões ativados (1000 a $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), carbonos mesoporosos, nanotubos de carbono (120 a $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), grafeno (400 a $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) tecidos de carbono e aerogéis vem sendo amplamente utilizados[50]. Na prática, EDLCs preparados com materiais de carbono podem atingir capacitâncias entre 100 a 370 F g^{-1} , dependendo também do tipo de eletrólito, sua concentração e janela de potencial aplicado [50], [51].

3.2.1.2 Pseudocapacitores

Os pseudocapacitores são um tipo de supercapacitor em que o armazenamento de energia ocorre por meio de reações faradaicas reversíveis próximas à superfície dos

materiais de eletrodos. A pseudocapacitância está associada a uma mudança no estado de valência do material do eletrodo como resultado da transferência de elétrons. A Figura 10 mostra o princípio de armazenamento de energia em um pseudocapacitor. Assim, materiais eletroativos nos eletrodos, como óxidos, hidróxidos, nitretos e sulfetos de metais, bem como polímeros condutores fornecem esse recurso, embora, tradicionalmente, a maioria dos materiais pseudocapacitivos é formada por óxidos de metais de transição, cujos valores de capacitância específica podem exceder 1000 F g^{-1} [52], [53], [54].

As reações redox reversíveis que ocorrem nos materiais eletroativos permitem que os pseudocapacitores tenham capacitâncias específicas mais altas do que os EDLCs, porque não apenas a superfície, mas também o *bulk* do eletrodo participa do processo de armazenamento de cargas. A pseudocapacitância também pode ser gerada através de processos redox de íons quimissorvidos. Neles, um íon com vários estados redox acessíveis na faixa de potencial de trabalho dos eletrodos é capaz de sofrer uma reação redox e fornecer elétrons para o circuito externo [55]. As reações redox são dependentes do potencial em que os eletrodos estão submetidos e geralmente coexistem com a DCE. Em razão disso, as curvas de voltametria cíclica passam a apresentar um perfil retangular distorcido em razão dos processos faradaicos [56].

A decomposição estrutural dos eletrodos durante os processos redox resulta em baixa estabilidade cíclica com subsequente perda de capacitância. Ainda assim, devido aos altos valores de densidade de potência e a melhora na densidade de energia, os pseudocapacitores oferecem grande potencial de aplicação [57], [58]. Uma das vantagens dos dispositivos que apresentam pseudocapacitância reside na densidade de energia associada às reações faradaicas que é pelo menos dez vezes maior que a aquela originada nos processos de dupla camada. Dessa forma, a presença de processos faradaicos compondo o mecanismo de armazenamento dos SCs torna-se conveniente para a construção de dispositivos com maior densidade de energia [55]. Assim, nos últimos anos, várias pesquisas têm se dedicado em explorar as reações faradaicas não apenas de forma secundária à dupla camada, mas como um mecanismo conjunto em um sistema contendo eletrodos eletroquimicamente ativos [53].

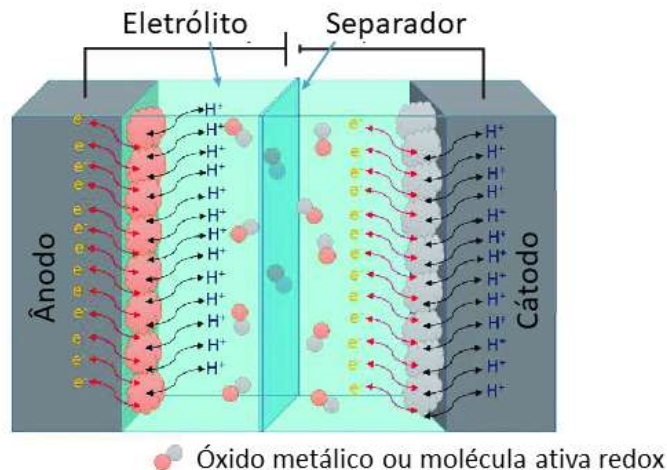


Figura 10. Representação esquemática de um pseudocapacitor mostrando a reação redox no material ativo do eletrodo. Adaptada de Chen et al. 2017 [59].

3.2.1.3 Supercapacitores assimétricos

Na literatura de supercapacitores existem diferentes abordagens para os termos supercapacitores assimétricos e supercapacitores híbridos. Dessa forma, se faz necessário esclarecer as principais diferenças entre esses termos. Supercapacitores assimétricos consistem em dispositivos nos quais há qualquer diferença entre os dois eletrodos na quantidade de carga acumulada, enquanto os supercapacitores híbridos são dispositivos que combinam as características dos supercapacitores e das baterias em um único dispositivo, sendo importante destacar que todo SC híbrido é, por consequência, assimétrico [53]. Em um supercapacitor assimétrico podem existir diferenças químicas, ou físicas (massa ativa e/ou espessura) entre os dois eletrodos do dispositivo [60], [61], [62]. Eles são os tipos mais avançados de SCs que podem superar problemas de densidades de potência/energia, estabilidade cíclica e faixa de potencial de trabalho limitada devido a uma combinação sinérgica de potenciais e propriedades eletroquímicas individuais dos eletrodos [63]. Os SC assimétricos podem ser classificados como [31]:

- (i) assimétricos capacitivo/capacitivo: combinam eletrodos capacitivos e faradaicos em assimétricos capacitivo/capacitivo: os dois materiais de eletrodo armazenam energia pelo mecanismo de dupla camada elétrica, mas apresentam algumas diferenças entre si, como de massa, área, espessura ou condutividade, que geram a assimetria;
- (ii) assimétricos faradaico/capacitivo: combinam eletrodos capacitivos e faradaicos em um único dispositivo. Dessa forma um eletrodo armazena carga por um processo faradaico do tipo bateria, enquanto o outro eletrodo armazena carga com base em um mecanismo de dupla camada elétrica. Assim, são de fato supercapacitores híbridos. Dependendo do tipo de material do eletrodo e do eletrólito podem ser subdivididos em

capacitores híbridos aquosos, capacitores de íons metálicos e capacitores de eletrólito redox.

3.2.1.4 Supercapacitores híbridos

Os SC híbridos são um tipo particular de supercapacitores assimétricos que combinam dois mecanismos diferentes de armazenamento de carga de dois sistemas diferentes, isto é, baterias e capacitores [64]. Os SCs híbridos atuais, de alto desempenho, geralmente utilizam materiais carbonáceos em um dos eletrodos e metais de transição (óxidos/carbonetos) no outro eletrodo. Alguns trabalhos na literatura relatam dispositivos que trabalham com voltagens de célula de até 4V com retenção de capacitância de 70% a 80% após 20.000 ciclos [65], [66], [67].

A alta potência dos dispositivos híbridos é governada principalmente pelo eletrodo do tipo capacitivo, que é baseado principalmente em compostos carbonáceos, enquanto a alta capacitância e alta densidade de energia são geralmente atribuídas ao eletrodo faradaico. Coletivamente, ambos os eletrodos permitem que os dispositivos híbridos atinjam um potencial de trabalho mais alto em vários eletrólitos e uma alta densidade de potência e energia.

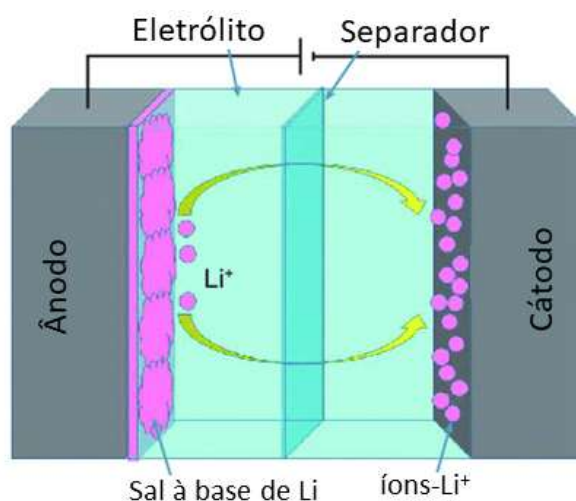


Figura 11. Representação esquemática de um supercapacitor assimétrico/híbrido ilustrando os mecanismos de armazenamento de carga faradaico e capacitivo. Adaptada de Chen et al. 2017 [59].

3.2.2 Eletrólitos para Supercapacitores

Como os materiais ativos do eletrodo, os eletrólitos são componentes fundamentais nos supercapacitores, influenciando fatores como potencial de trabalho máximo da célula, densidade de energia e segurança do dispositivo. Um bom eletrólito para supercapacitor deve reunir algumas características importantes tais como: alta

condutividade iônica, alta janela de estabilidade eletroquímica, boa molhabilidade com o material de eletrodo, além de baixas toxicidade, volatilidade e viscosidade [31], [68]. Três categorias de eletrólitos líquidos são comumente utilizadas em supercapacitores: aquosos, orgânicos e líquidos iônicos (LIs). Cada um possui características individuais com vantagens e limitações, conforme apresentado na **Figura 12**.

AQUOSOS	ORGÂNICOS	LÍQUIDOS IÔNICOS
Ex.: H_2SO_4 , KOH e KCl.	Ex.: Acetonitrila e Carbonato de propileno	Ex.: sais fundidos à temperatura ambiente.
BENEFÍCIOS	BENEFÍCIOS	BENEFÍCIOS
- Baixo custo e abundância; - alta condutividade iônica; - baixa viscosidade; - baixa toxicidade.	- Janela de estabilidade até 2,8 V; - alta condutividade; - baixa viscosidade; - não corrosivo.	- Janela de Estabilidade na escala de 0–6 V; - alta estabilidade química; - baixa pressão de vapor; - não tóxico e não corrosivo.
LIMITAÇÕES	LIMITAÇÕES	LIMITAÇÕES
- Janela de voltagem (V) de 1,2 V; - janela de estabilidade restrita (decomposição da água); - corrosivos.	- Janela de estabilidade restrita; - toxicidade e volatilidade; - inflamável.	- Alto custo; - condutividade iônica insuficiente; - dupla funcionalidade no sistema.

Figura 12. Classificação dos eletrólitos para supercapacitores. Adaptado de Martins et al. 2020, Zong et al. 2015, Galinski et al. 2006, Ayalneh Tiruye et al. 2015 [69], [70], [71], [72].

Recentemente, algumas pesquisas relataram que eletrólitos aquosos neutros podem exibir uma ampla janela de potencial de aproximadamente 1,6 a 1,9 V, que excede significativamente o limite teórico da janela eletroquímica de estabilidade da água que é de 1,23 V [73], [74], [75], [76], [77]. Esse alto potencial de operação ocorre devido ao potencial de geração de íons OH^- em um eletrólito aquoso. De acordo com a equação de Nernst $E_{red} = -0,059 \text{ pH}$, o potencial se deslocará para valores mais baixos quando o pH aumentar [31].

Embora os primeiros supercapacitores usassem eletrólitos aquosos, os supercapacitores baseados em eletrólitos orgânicos e em LIs estão atualmente dominando o mercado devido as maiores janelas de potencial de operação, tipicamente na faixa de 2,5 a 2,8 e 3,5 a 4,0 V, respectivamente [70], [78], [79], [80], [81]. Maiores janelas de potencial favorecem a obtenção de maiores valores de densidade de energia. Outra vantagem dos supercapacitores não aquosos com alta janela de operação é que várias aplicações de armazenamento de energia requerem operações com altas tensões

de saída e isso pode reduzir o número de dispositivos necessários para serem acoplados em série para determinados tipos de aplicações.

Na verdade, as janelas de potencial eletroquimicamente estáveis de eletrólitos orgânicos e LIs dependem de vários fatores, incluindo solventes, presença de impurezas, o tipo de sais condutores (ou seja, cátion e ânion) uma vez que a escolha deles pode afetar as propriedades do eletrólito, como a viscosidade, a capacidade de dissolução de outros compostos e a estabilidade, além da possibilidade de afetar a faixa de potencial onde o eletrólito pode ser usado de forma segura sem reações indesejadas. Portanto, o controle desses fatores é essencial para garantir um desempenho consistente e confiável dos SCs preparados, tornando o uso de LIs e eletrólitos orgânicos mais desafiador do que o uso de eletrólitos aquosos [31], [82].

Entre os diferentes tipos de eletrólitos orgânicos, acetonitrila (ACN) e carbonato de propileno (CP) são os dois solventes mais comumente usados. ACN é um solvente muito interessante porque pode dissolver grandes quantidades de sais e fornecer melhores condutividades iônicas do que a maioria dos outros solventes orgânicos. Infelizmente, também leva a problemas ambientais e toxicidade principalmente durante a fabricação e reciclagem de baterias. Ao contrário, o CP é menos tóxico do que a ACN, e pode fornecer uma janela de estabilidade eletroquímica estável e mais ampla, uma faixa de temperatura operacional maior e condutividade iônica aceitável. No entanto, para um eletrólito orgânico, há sempre um problema associado a manutenção do nível de umidade abaixo de 3–5 ppm [70]. Caso contrário, isso levará a uma perda severa de desempenho, uma queda de tensão operacional e até mesmo problemas de segurança.

Um líquido iônico é um sal puro cujo ponto de fusão está abaixo de uma faixa de temperatura específica, em que o ambiente pode fornecer calor suficiente ao sistema para contrabalançar a energia de rede do sal. Os LIs exibem uma série de propriedades distintas, incluindo baixa pressão de vapor, baixa inflamabilidade, alta estabilidade química e térmica e uma ampla faixa de estabilidade eletroquímica, geralmente de 2 a 6 V [83]. A condutividade iônica é menor do que sistemas aquosos e orgânicos, mas ela pode atingir valores razoáveis de $\sim 10 \mu\text{S cm}^{-1}$. Essas características tornam os LIs bons candidatos para eletrólitos em supercapacitores de alto desempenho. Além disso, por ser um eletrólito livre de solventes, os LIs não exibem nenhuma esfera de solvatação, e por isso possuem íons com tamanhos muito bem conhecidos que podem ser usados para estudos teóricos envolvendo mecanismos de armazenamento de carga [31].

Ainda existem algumas preocupações específicas que devem ser consideradas ao se usar eletrólitos orgânicos e LIs em supercapacitores. Em comparação com eletrólitos aquosos, os eletrólitos orgânicos e os LIs geralmente apresentam menor condutividade iônica e maior viscosidade, o que dificulta o acesso dos íons ao sistema poroso do eletrodo. Além disso, como a condutividade iônica de eletrólitos não aquosos é pelo menos 1 ordem de grandeza menor que a de eletrólitos aquosos, isso leva a resistências internas mais altas nos supercapacitores. Assim, a capacitância de um supercapacitor usando um eletrólito orgânico ou à base de LI geralmente não excede

200 F g⁻¹. Supercapacitores preparados com eletrólitos orgânicos também apresentam problemas de segurança devido à alta inflamabilidade, volatilidade e toxicidade desses eletrólitos [70]. Além disso, para garantir a operação normal de um supercapacitor, eletrólitos orgânicos e LIs geralmente requerem procedimentos complicados de purificação e montagem de células em atmosfera estritamente controlado com quantidades limitadas de oxigênio e umidade [31].

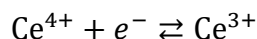
Uma estratégia que tem sido explorada para aumentar a capacitância e a densidade de energia de SCs sem sacrificar a densidade de potência consiste na incorporação de espécies ativas redox aos eletrólitos [79]. Essas espécies redox são capazes de se adsorver, sofrer reações de oxirredução e trocar elétrons na interface dos materiais do eletrodo contribuindo assim para melhorar o desempenho do dispositivo em termos de densidade de energia e capacitância [70]. Essa abordagem é bastante vantajosa, principalmente devido a sua simplicidade, pois não requer a preparação de um material de eletrodo complexo, podendo ser utilizada em um eletrodo convencional à base de carbono [84]. Espécies orgânicas e inorgânicas com altos valores de potencial formal têm sido investigadas como aditivos em eletrólitos e materiais de carbono com alta condutividade elétrica para favorecer a transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito [85]. Os primeiros trabalhos envolvendo eletrólitos redox foram produzidos em SCs simétricos de primeira geração (mesmo material de eletrodo com mesma massa). Atualmente, configurações assimétricas de células têm sido bastante exploradas, nas quais eletrodos altamente condutores favorecem os processos de oxirredução das espécies redox presentes no eletrólito e o outro eletrodo, com elevada área superficial, favorece o armazenamento por dupla camada elétrica [86], [87], [88].

A escolha dos pares redox para compor o eletrólito deve, preferencialmente, atender a alguns critérios [85]:

- (i) Os pares devem ser solúveis em altas concentrações, idealmente >1 mol/L, para contribuir substancialmente para a capacitância e densidade de energia;
- (ii) A cinética de transferência de elétrons deve ser suficientemente rápida para minimizar a queda de potencial durante a carga/descarga;
- (iii) O comportamento dos pares redox na solução deve garantir uma autodescarga lenta, sem o uso de membranas seletivas de íons de alto custo;
- (iv) Durante o carregamento, um par redox (Red) deve ser oxidado no eletrodo positivo enquanto o outro (Ox) deve ser reduzido no eletrodo negativo;
- (v) Os potenciais redox das duas espécies (Ox/Red) devem estar próximos da janela de decomposição do eletrólito para maximizar a voltagem.

Alguns aditivos redox típicos incluem quinonas, *p*-fenilenodiamina, índigo carmim, azul de metileno, *p*-aminofenol, KI, KBr, CuS, K₄Fe(CN)₆, Na₂MoO₄,

Ce₂(SO₄)₃, dentre outros [89], [90], [91]. O íon cério (IV) é um forte oxidante com boa reversibilidade eletroquímica, tendo um custo reduzido e é o mais abundante da série de lantanídeos. Classicamente é usado em soluções aquosas em meio ácido onde participa da seguinte reação redox [92]:



As propriedades redox do par Ce³⁺/Ce⁴⁺ ocorrem em meio ácido, geralmente na presença de ácido sulfúrico. Dados da literatura indicam que Ce⁴⁺ é significativamente mais estável em soluções de H₂SO₄ em concentração aproximadamente de 1 mol/L e isto favorece a reação redox do par Ce³⁺/Ce⁴⁺ [93], [94], [95]. Outro ponto importante é que essa reação de oxidação acontece em uma faixa de potencial de 1,2–1,7 V, ou seja, fora da janela de estabilidade eletroquímica da água [96]. Devido a esta reação ter uma cinética muito mais rápida que a decomposição da água é possível trabalhar com essa reação, mesmo em solução aquosa, sem observar eventos significativos de evolução de gás oxigênio (O₂). Assim, células capacitivas que utilizam essa reação em meio aquoso, podem trabalhar em um alto valor de potencial, favorecendo a maximização da densidade de energia do dispositivo, sem prejuízo de sua ciclabilidade.

Dentro do contexto de preparação de dispositivos eletroquímicos no estado sólido, visando a miniaturização e a segurança das células, um tipo de eletrólito bastante utilizado são os eletrólitos poliméricos sólidos e géis (EPGs). Eles são preparados a partir da mistura de polímeros com condutores iônicos, esses últimos presentes em maior quantidade na mistura [97].

Diversas matrizes poliméricas já foram exploradas para a preparação de EPGs, incluindo o poli(vinil álcool) (PVA), poli(ácido acrílico), poli(acrilato de nitrila), poliacrilato de potássio, óxido de polietileno, poli(metilmetacrilato), fluoreto de poli(vinilideno) (PVdF), entre outros [19], [82], [98], [99], [100]. O PVA é certamente um dos polímeros mais estudados para a preparação de eletrólitos poliméricos géis aquosos devido à sua estrutura linear com alta hidrofiliabilidade, características não tóxicas, boas propriedades mecânicas para formação de filme, e baixo custo [53]. Eletrólitos construídos a base de PVA são preparados, predominantemente, dissolvendo o polímero em soluções ácidas (H₂SO₄ e H₃PO₄) ou básica (KOH) [101].

Yu e colaboradores, desenvolveram um dos primeiros sistemas para SCs sólidos utilizando substâncias ativas redox [102]. Este sistema, foi construído a partir de um eletrólito polimérico gel à base de PVA/H₂SO₄, e iodeto de potássio (KI) como aditivo redox. Foi observado um aumento de 74,3% na capacitância e 96,7% na densidade de energia com o eletrólito polimérico gel com o aditivo redox em comparação ao mesmo eletrólito sem o aditivo redox [102].

3.3 Aplicações de redes metalorgânicas para armazenamento de energia

O desempenho de um supercapacitor é um reflexo das propriedades individuais dos materiais que compõem o eletrodo e o eletrólito e como estes se comportam em conjunto. Na fabricação de SCs, é importante que a seleção de material do eletrodo envolva características relevantes como alta condutividade elétrica, área superficial, tamanho de poro, estabilidade química e eletroquímica [103]. Assim, a comunidade científica tem buscado materiais que exibam a maior quantidade dessas propriedades em conjunto. Em virtude de possuírem estruturas altamente organizadas e abundância de centros metálicos redox, as Redes Metalorgânicas ou “*Metal Organic Frameworks*” (MOFs), também conhecidas como polímeros de coordenação, são uma classe emergente de materiais cristalinos e porosos preparados a partir de íons metálicos ou grupos de íons metálicos e ligantes orgânicos que têm sido amplamente exploradas como materiais de eletrodo em supercapacitores, além de outras várias aplicações [104], [105], [106]. A **Figura 13** apresenta uma representação esquemática de uma MOF (MOF-5) sintetizada e caracterizada por Yaghi e colaboradores em 1999 a partir de $(\text{Zn}_4\text{O}(\text{COO})_6)$ e o ligante BDC (ácido 1,4-benzenodicarboxílico).

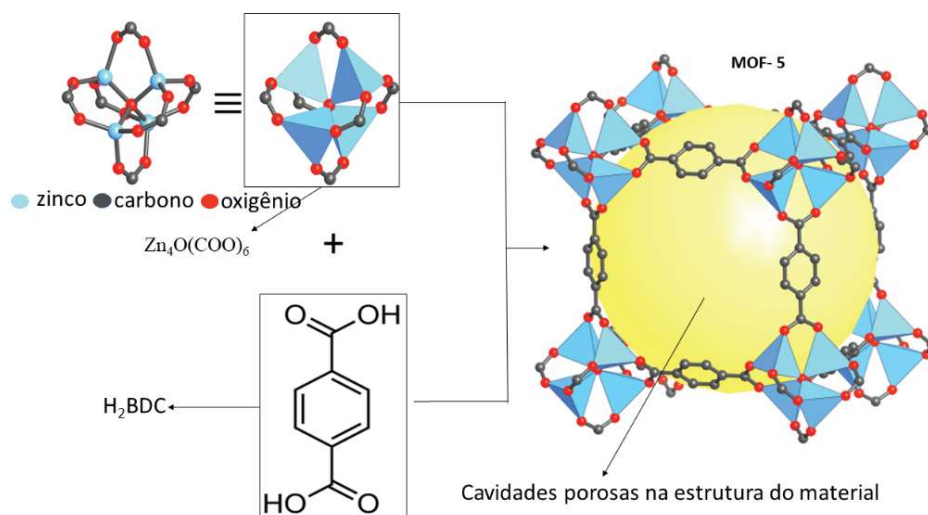


Figura 13. Estrutura Cristalina da MOF-5. Adaptada de Yaghi et al. 2019 [107].

Devido à sua capacidade de ajuste estrutural e funcional que resulta em uma gama de aplicações, a área de MOFs tornou-se um dos campos de mais rápido crescimento na química conforme ilustrado na **Figura 14 (a)**. Pesquisas envolvendo a síntese, desenvolvimento, caracterização, análises estruturais, propriedades e aplicações desses materiais tem ganhado muito espaço no campo das ciências de materiais. Isso é demonstrado pelo número cada vez maior de publicações, patentes e citações emergentes nos últimos cinco anos, conforme mostrado na **Figura 14 (b)** [106].

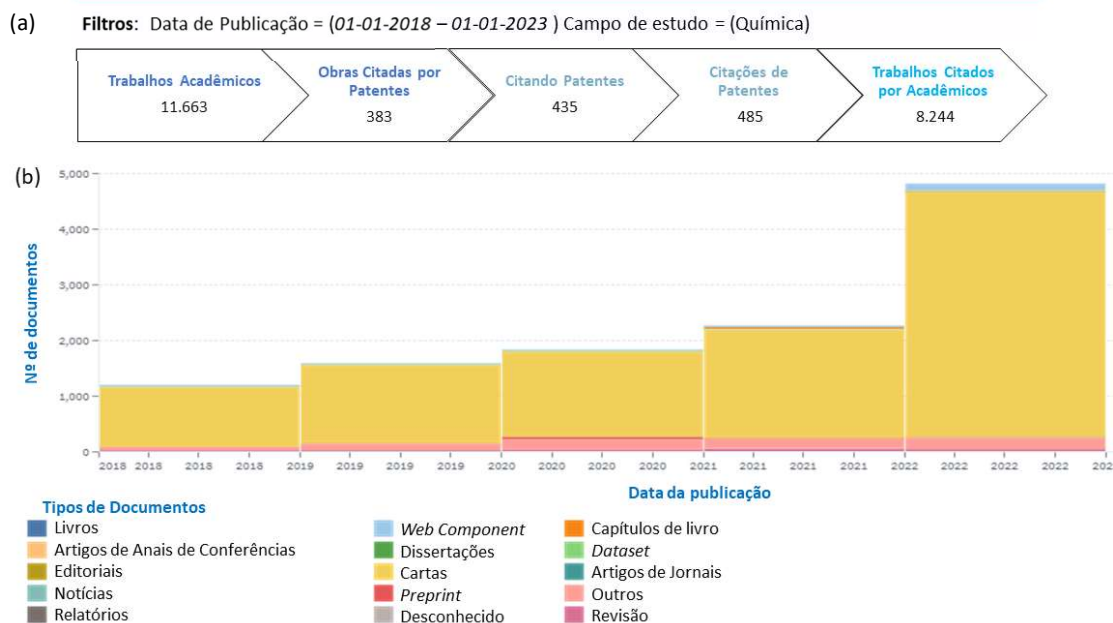


Figura 14. (a) Levantamento estatístico global de trabalhos acadêmicos utilizando MOFs na área de Química. (b) Gráfico apresentando o número de documentos publicados sobre MOFs de 2018 a 2023. Adaptado de Lens Scholarly n.d. [108].

A disponibilidade de vários tipos de íons metálicos e ligantes orgânicos possibilitou a síntese de uma diversidade de estruturas de MOFs, mais de 90.000 foram catalogadas no *Crystal Cambridge Data Center* (CCDC). Dessa forma, esses materiais encontram aplicação em diversos campos de pesquisa e indústrias, incluindo catálise, armazenamento de energia, separação de gás, armazenamento de combustível, carreadores para liberação de fármacos e de biomoléculas, dentre outras aplicações [109], [110], [111], [112], [113]. Embora as MOFs sejam apontadas como “materiais verdes” para processos sustentáveis, a produção atual de MOFs não pode ser considerada ecologicamente correta, uma vez que estas são sintetizadas por estratégias solvotérmicas que envolvem solventes tóxicos (como por exemplo N,N-

dimetilformamida e metanol) em um processo longo e complexo, com condições severas de temperatura e pressão [114], [115], [116], [117].

Atualmente, vários esforços estão sendo feitos para o desenvolvimento de sínteses ambientalmente amigáveis para a produção de MOFs [113], [114], [115], [118]. Para isso é fundamental o conhecimento das funcionalidades das moléculas dos ligantes orgânicos, bem como das características da química de coordenação dos metais envolvidos [119]. A **Figura 15** resume os diferentes métodos de síntese empregados para produção de MOFs, temperaturas de reação e produtos obtidos na reação.

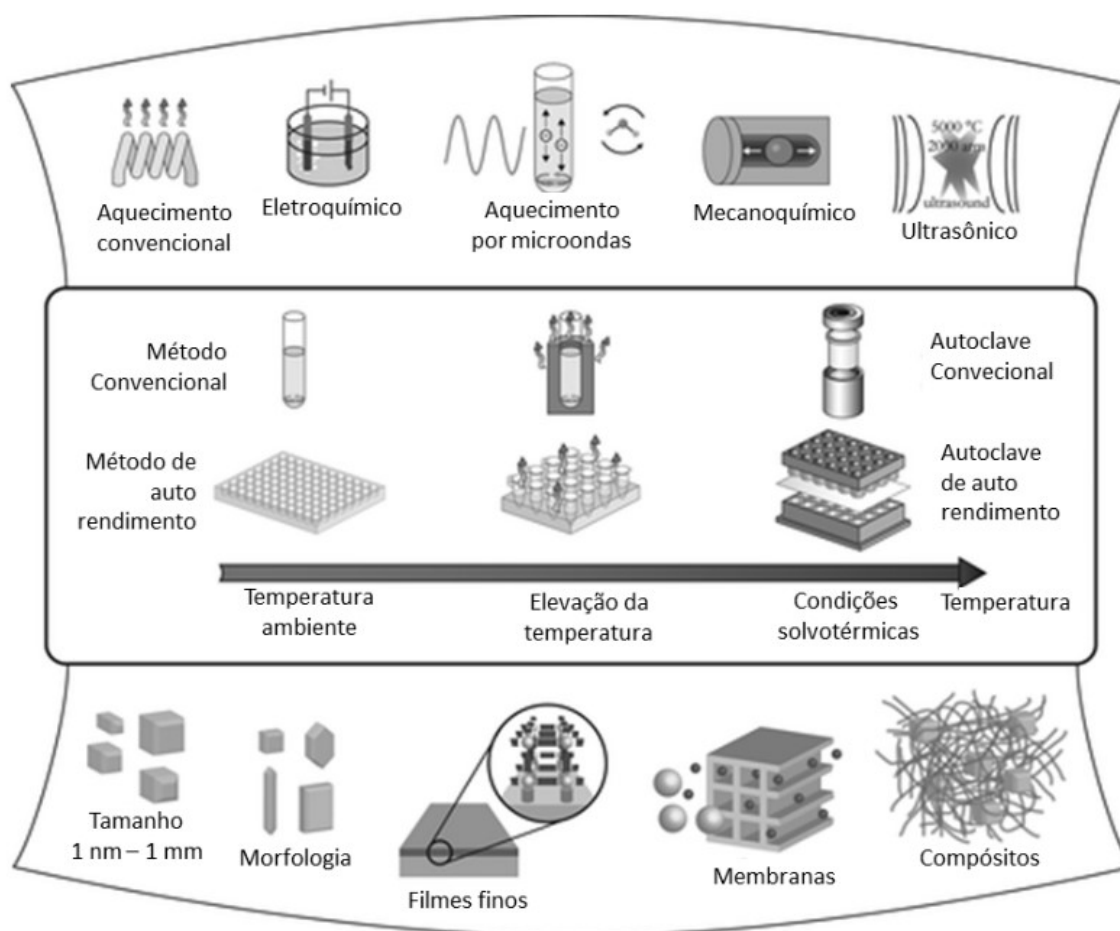


Figura 15. Representação esquemática dos métodos de síntese, temperaturas de reação e produtos finais da reação na síntese de MOF. Adaptado de Stock et al. 2013 [119].

A escolha dos materiais de partida e das condições de reação tem um efeito poderoso nas propriedades finais e nas morfologias obtidas das MOF, podendo essas serem classificadas em 1D, 2D e 3D, conforma mostrado na **Figura 16** [120].

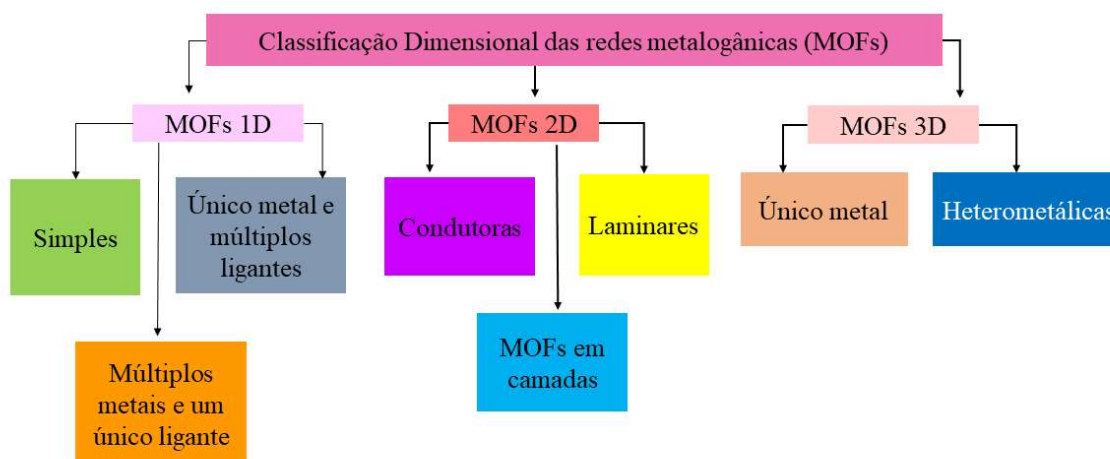


Figura 16. Classificação das estruturas metalorgânicas de acordo com seus modelos dimensionais [120].

A **Figura 17** mostra modelos dimensionais (1D, 2D e 3D) das redes metalorgânicas. As MOFs (1D) (**Figura 17(a)**), estão divididas em três categorias: simples, único metal e múltiplos ligantes e múltiplos metais e único ligante. Elas compreendem estruturas lineares ou unidimensionais formadas por cadeias moleculares longas que se estendem em apenas uma direção, possuindo alta acessibilidade aos sítios ativos e boa difusão de moléculas ao longo da direção linear. Alguns exemplos de estruturas 1D incluem nanoestruturas tubulares, bastões e fios com pontas em forma de agulha, tipo fibra, ganchos e hélices [120], [121], [122].

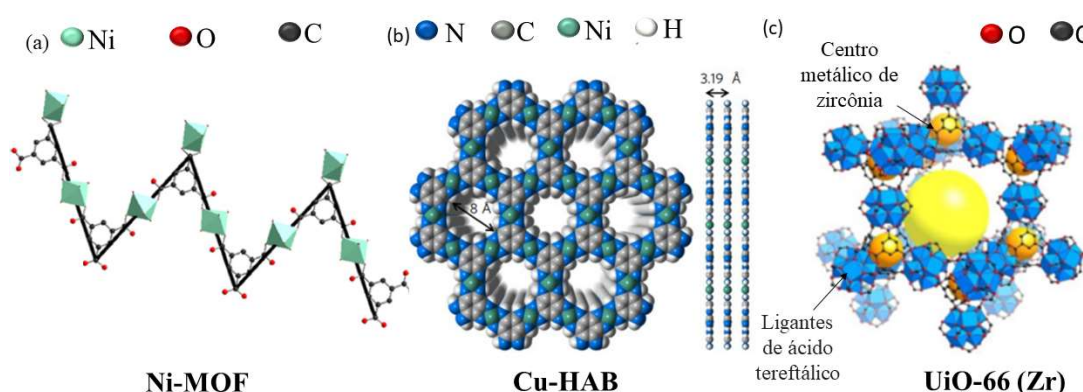


Figura 17. Modelos dimensionais das redes metalorgânicas (a) Estrutura de Ni-MOF sintetizada, composta por cadeia 1D em zigue-zague a partir do $\text{Ni}_3(\text{BTC})_3 \cdot 12\text{H}_2$ cristalino; (b) Modelo de preenchimento de espaço da MOF Cu-HAB 2D.; (c) Estrutura cristalina da MOF UiO-66 (Zr) 3D. Adaptado de Raje et al. 2022 [120]

MOFs 2D (**Figura 17(b)**), também foram categorizados de três formas, sendo elas, MOFs condutoras, MOFs em camadas 2D e MOFs laminares. As MOFs 2D possuem sítios ativos disponíveis, canais abertos, bom desempenho catalítico e interessantes propriedades magnéticas. Essas MOFs são particularmente adequadas para uso em aplicações relacionadas ao armazenamento de energia, pois proporcionam o preparo de dispositivos com alta densidade de potência, capacidade de carga e descarga rápida e boa ciclagem. Os átomos ou moléculas que compõem os materiais 2D são organizados em uma ou algumas camadas e são unidos por fortes ligações covalentes ou iônicas na intracamada, enquanto as intercadas são mantidas unidas por forças de van der Waals.[120], [123], [124], [125].

AS MOFs 3D (**Figura 17(c)**), são classificadas em MOFs de único metal e MOFs heterometálicas. Em relação a aplicações para armazenamento de energia as MOF 3D têm vantagens sobre as MOFs baseados em redes 1D e 2D, pois possuem área superficial específica maior e em proporções mais altas. Elas também possuem muitos canais que possibilitam a diminuição da resistência à difusão de íons. No entanto, sua desvantagem é a incapacidade de manter longos ciclos de carga e descarga devido ao bloqueio de poros na estrutura do material [120], [122], [126].

No que se refere à nomenclatura das MOFs, é comum usar a abreviação MOF, seguida por um número específico que indica a especificidade do material, como por exemplo MOF-74 é usado para $\text{Zn}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$, MOF-101 para $\text{Cu}_2(m\text{-benzeno dicarboxilato-Br})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, etc. Outras vezes, MOFs que possuem a mesma simetria são denominados IRMOF (estrutura metalorgânica isorecticular do inglês *isorecticular metal organic framework*) seguido por um número específico, por exemplo, IRMOF-1 para $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$. Uma outra possibilidade de nomenclatura é referente a uma família de MOF, por exemplo, a família de MOFs com topologia semelhante à zeólita, onde o prefixo ZIF significa *zeolite imidazol* (zeólita imidazol) seguido de um número. E ainda existe, as famílias de MOFs que podem receber o nome do local de sua descoberta, como UiO-66, UiO-67, UiO-68, MIL-88-Fe, MIL-100-Fe, MIL-53, HKUST-1 (MOF-199), LIC-1, etc. onde, UiO, MIL, HKUST e LIC significa *University in Oslo*, *Material Institute Lavoisier*, *Hong Kong University of and technology* e *Leiden Institute of Chemistry*, respectivamente [109], [127], [128], [129], [130], [131].

Por serem estruturas de alta área superficial específica, ampla distribuição de tamanho de poros, sítios metálicos acessíveis ao eletrólito, estrutura cristalina e morfologia ajustável, as redes metalorgânicas são consideradas um dos materiais de eletrodo mais promissores para aplicações de supercapacitores [109], [132], [133]. A **Figura 18** ilustra dois exemplos de MOFs. Na **Figura 18(a)** é mostrada a estrutura cristalina da MOF-5, com dois tamanhos diferentes de poros (esferas amarelas representam poros maiores $\sim 15,1$ Å de diâmetro e as esferas alaranjadas representam poros menores $\sim 11,0$ Å) [107]. A **Figura 18(b)** apresenta MOF-74 cuja estrutura é conhecida como MOF de metal aberto [134].

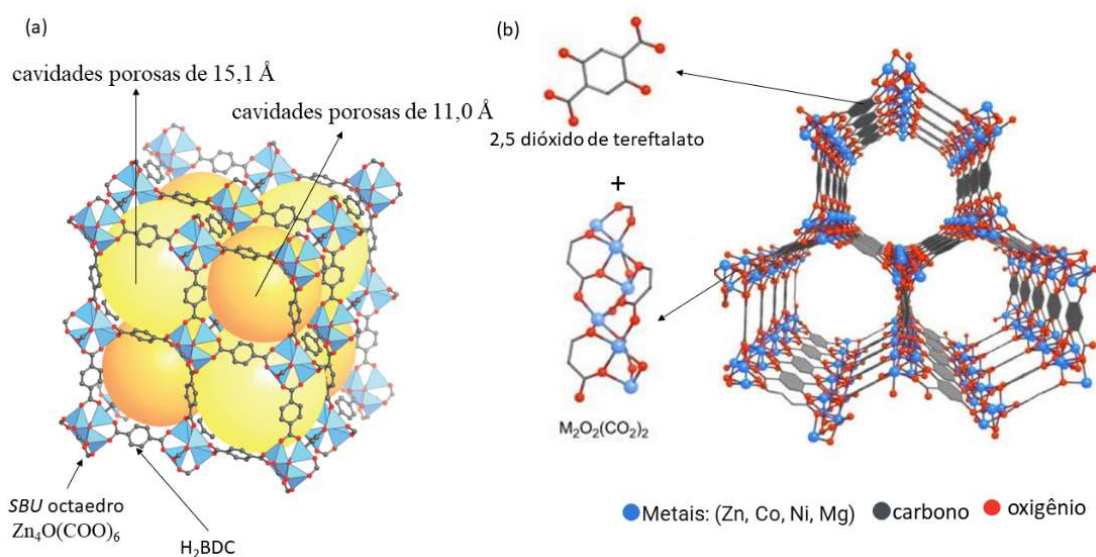


Figura 18. Representação da estrutura cristalina de duas diferentes MOFs: (a) MOF-5, com dois tamanhos diferentes de poros; esferas amarelas representando os poros maiores e as esferas alaranjadas os poros menores; (b) estrutura da MOF-74, também conhecida como MOF de metal aberto. Adaptado de Yaghi et al. 2019 [107] e Liu et al. 2012 [134], respectivamente.

Considerando as diversas aplicações tecnológicas das MOFs, sua utilização em dispositivos de armazenamento de energia vem apresentando bastante destaque na literatura [105], [112], [135]. As MOFs são categorizadas como nanomateriais cristalinos que permitem a personalização dos centros metálicos ativos favorecendo um menor consumo de massa na fabricação do eletrodo, bem como podem levar a uma melhora na interação eletrodo/eletrólito [136]. Além destas características, as altas áreas superficiais e seus canais mesoporosos são úteis para construção de eletrodos de supercapacitores com elevada capacitância específica e baixa resistência à difusão iônica [112]. Um exemplo disso, são as estruturas de C-MOF-2 (*Coordination Molecular Framework*), Co-MOF e MOF-DC, que possuem áreas de 1378, 2900 e 2714 $m^2 g^{-1}$, respectivamente, que ao serem aplicadas em SCs apresentaram capacitâncias específicas (C_{esp}) superiores a 150 $F g^{-1}$ [137], [138].

As altas porosidades e grandes áreas superficiais específicas das MOFs podem fornecer sítios ativos suficientes para a troca de elétrons quando elas interagem com certos eletrólitos. Além disso, os sítios metálicos abertos e os grupos funcionais também ajudam a melhorar o desempenho eletroquímico geral do material [139]. Apesar das MOFs possuírem baixos valores de condutividade elétrica, essa limitação pode ser superada através da preparação de compósitos com materiais condutores tais como grafenos (GFN) e nanotubos de carbono (NTC) tanto os de parede única quanto os de paredes múltiplas representados de forma esquemática na **Figura 19** [135].

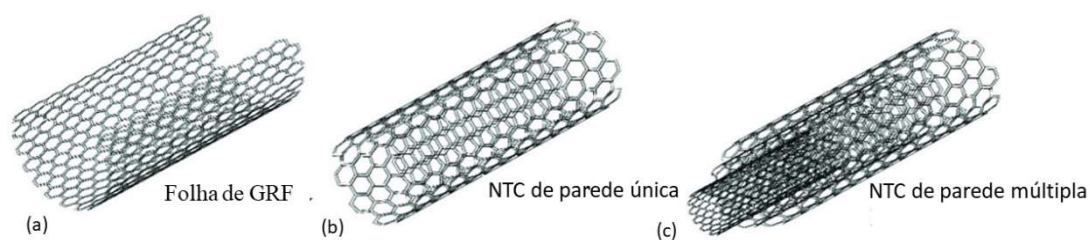


Figura 19. Representação esquemática da estrutura de uma folha de grafeno (a), NTC de parede simples (b) e NTC de paredes múltiplas (c). Adaptado de Sheikhpour et al. 2020 [140].

Do ponto de vista estrutural, as folhas de grafeno são monocamadas planas de carbono hibridizados em sp^2 e dispostas em estrutura hexagonal, já os nanotubos de carbono são cilindros longos formados por átomos de carbono covalentemente ligados a outros três, formando uma estrutura hexagonal com hibridação sp^2 e são tipificados em duas formas básicas: NTCs de parede simples, ou seja, formados pelo enrolamento de uma única folha de grafeno (conhecidos como SWCNT, do inglês *single-walled carbon nanotubes*) e os de paredes múltiplas, nos quais várias folhas de grafeno se enrolam de forma concêntrica (conhecidos como MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*). O MWCNT é formado por vários cilindros de grafeno enrolados ao longo do eixo central com separação intercamadas de aproximadamente 0,34 nm, indicativa do espaçamento interplanar do grafite [141], [142].

Fatores como alta área superficial, resistência à corrosão, estabilidade química, porosidade e principalmente condutividade elétrica são essenciais na escolha do material condutor para ser utilizado em conjunto com as MOFs. Neste contexto, os nanotubos de carbono representam um tipo interessante de material de carbono devido às suas excepcionais propriedades estruturais, mecânicas, químicas e eletrônicas. Eles possuem alta área superficial, excelente condutividade eletrônica, alta estabilidade química e térmica, alta elasticidade, alta resistência à tração e baixa densidade mássica [143], [144]. Como os nanotubos se distribuem aleatoriamente em torno das partículas de MOFs, eles contribuem para o aumento da área superficial e da condutividade elétrica de todo o sistema, uma vez que eles formam uma rede tridimensional que conecta as partículas [145]. A **Figura 20** mostra um desenho esquemático da interação de partículas de MOF com nanotubo de carbono.

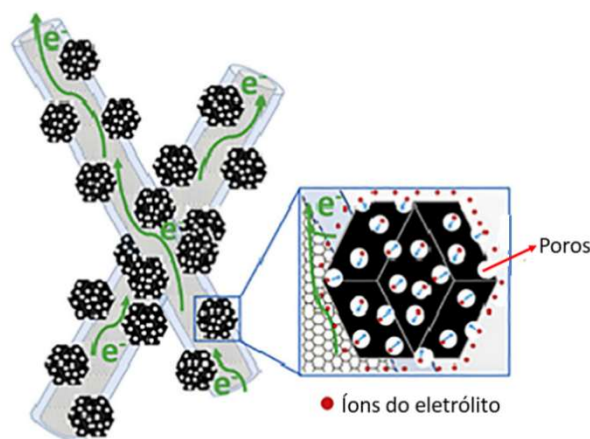


Figura 20. Material compósito preparado com MOF e NTC para eletrodo de supercapacitor. Adaptado de Sundriyal et al. 2018 [145].

O grafeno é um dos alótropos do carbono, e consiste de uma monocamada planar de átomos de carbonos empacotados densamente, com hibridização sp^2 , e ligados entre si formando uma estrutura hexagonal. Ele pode ser produzido por meio de um método químico que envolve duas etapas a partir do grafite. Inicialmente, ocorre a oxidação do grafite, resultando no óxido de grafite (GO). Em seguida, há a exfoliação desse óxido em nanofolhas isoladas ou com poucas camadas (menos de 10 camadas), dando origem ao óxido de grafeno (GO) [146], [147]. Embora isso resulte em um material menos condutor, os grupos oxigenados gerados na estrutura do GO proporcionam sítios ativos para reações de modificação superficial e reações eletroquímicas de oxirredução [147], [148].

Devido à sua natureza isolante, o óxido de grafeno (GO) não é adequado para aplicações eletroquímicas, como por exemplo, sua utilização como eletrodo em supercapacitores. Para viabilizar esse tipo de aplicação, é essencial restaurar, ao menos parcialmente, sua estrutura conjugada e, por conseguinte, suas propriedades eletrônicas. Isso é conseguido por meio da redução do GO, que resulta no chamado óxido de grafeno reduzido (r-GO)[148]. O processo de redução do GO diminui consideravelmente a presença de grupos funcionais oxigenados e defeitos no material, recuperando em grande parte a rede conjugada do grafeno e, consequentemente, sua condutividade eletrônica. Contudo, durante o processo de redução, nem todos os grupos funcionais são eliminados, o que permite que o r-GO participe de reações redox. Além disso, a redução também contribui para a expansão da área superficial específica do material, o que possibilita o armazenamento de energia por meio da formação de uma dupla camada elétrica [149].

Existem diversos métodos para reduzir o óxido de grafeno (GO). Um desses métodos é a redução térmica, a qual consiste na remoção dos grupos funcionais oxigenados do GO por meio de decomposição térmica [150]. Esse procedimento possui uma grande vantagem, uma vez que, além de reduzir o GO, também realiza a exfoliação

do material. Durante a redução térmica, ocorre a liberação de gases como dióxido de carbono (CO_2) e óxido de carbono (CO) em temperaturas mais baixas, geralmente entre 200 a 300°C. Esse processo gera altas pressões entre as folhas de grafeno, alcançando até 40 Mpa a 300°C, capazes de superar as forças de Van der Waals que mantêm essas folhas unidas, resultando no aumento da área superficial do material [148], [149]. As propriedades específicas do óxido de grafeno reduzido (r-GO), tais como alta área superficial, elevada condutividade elétrica e porosidade, contribuem significativamente para uma ampla variedade de aplicações. Quando combinado com as MOFs, esse material pode aprimorar as propriedades eletroquímicas dessas estruturas devido à sua capacidade eficiente de armazenamento e liberação de íons [151]. Wang e colaboradores em 2016, investigaram as propriedades de MOFs em conjunto com r-GO e como resultado encontraram que o grafeno fornece locais mais ativos para armazenamento de carga e vias de transporte de íons altamente eficientes [152]. A **Figura 21** ilustra esquematicamente a interação entre as partículas de MOF e o r-GO.

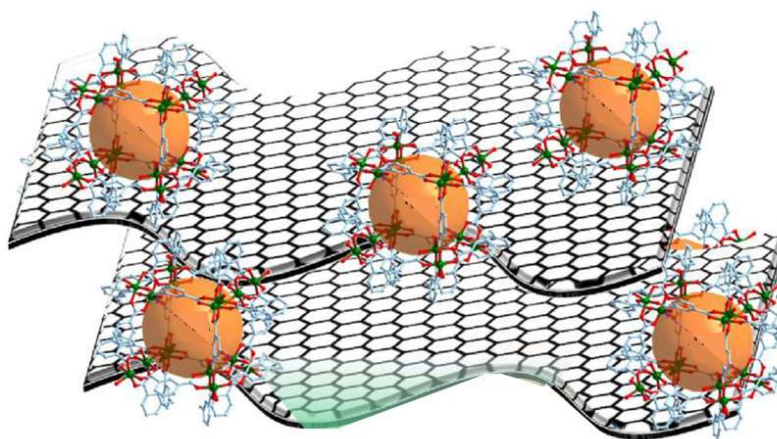


Figura 21. Material compósito preparado com MOF e r-GO para eletrodo de supercapacitor. Adaptado de Singh et al. 2021 [153].

A maioria das pesquisas relacionadas a aplicação de MOFs como materiais de eletrodo são específicas para estruturas contendo metais de transição como Ni, Co, Fe, Mn, Zr, Zn, Cu. Ainda existem poucos trabalhos sobre materiais de eletrodos envolvendo MOFs com centros metálicos da série dos lantanídeos. Em 2019, Ghosh e colaboradores sintetizaram três novas MOFs baseadas em lantanídeos, MOF-Ce, MOF-Pr e MOF-Nd e mostraram que a MOF-Ce pode exibir uma capacitância específica de 572 F g^{-1} em 1 A g^{-1} [154]. Pouco antes, Ramachandran e colaboradores prepararam um material de eletrodo composto de Ce-MOF e obtiveram capacitância específica máxima de $2221,2 \text{ F g}^{-1}$ [155].

A MOF Ce-UiO-66, relatada pela primeira vez em 2015 por Lammert e colaboradores [156], (estrutura de metal à base de Ce, registro CCDC: 1036904), foi sintetizada a partir do *cluster* $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ ligado a doze ligantes BDC [145]. Ela apresenta características como alta área superficial, estabilidade térmica e atividade

redox, o que a tornou um material atrativo para supercapacitores [156], [157], [158], [159]. A **Figura 22** mostra a estrutura cristalina na MOF Ce-UiO-66 [31].

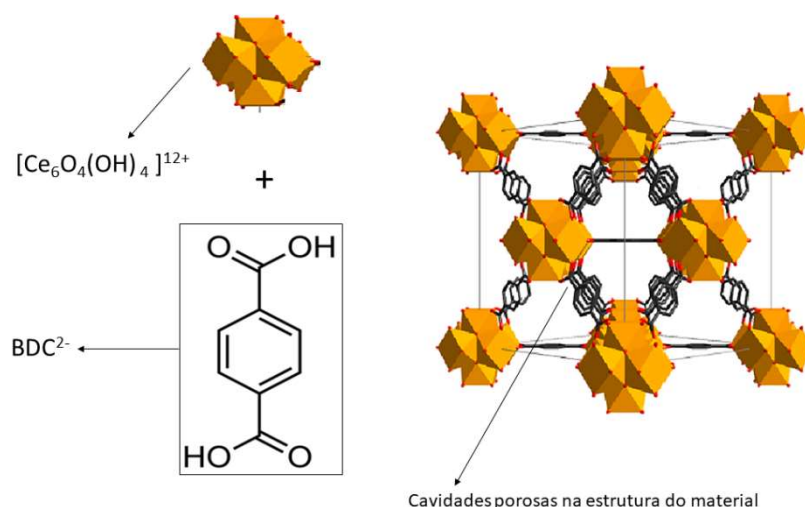


Figura 22. Representação esquemática da estrutura cristalina da Ce-UiO-66. Adaptada de Zhang et al 2019 [157].

Até a conclusão do presente trabalho apenas Yang e colaboradores em 2020, haviam relatado o uso da MOF de Ce-UiO-66 como eletrodos de supercapacitores segundo a base de dados *Science Direct* e *Web of Science* [160]. Outros estudos relatados usaram diferentes estruturas metal-orgânica à base de cério (Ce-MOF) para aplicação em supercapacitores e que serão usados para fins comparativos [154], [155], [161]. Mais detalhes sobre esses trabalhos serão dados na parte de discussão dos resultados eletroquímicos (seção 5.2) pra fins de comparação.

Diante do exposto, o presente trabalho visa contribuir com a tecnologia dos supercapacitores propondo a preparação de novos materiais de eletrodo baseado em nano compósitos de nanotubos de carbono e óxidos de grafeno reduzido com a MOF de Ce-UiO-66.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Síntese da Ce-UiO-66

Todos os procedimentos para o preparo da rede metalorgânica Ce-UiO-66 foram realizados pelo grupo do professor Dr. Muralee Murugesu e do professor Dr. Wallace Pim da Universidade de Ottawa, Canadá/CEFET-MG). Sua execução ocorreu em condições aeróbicas, utilizando materiais recebidos pelos fornecedores comerciais Alfa Aesar, TCI e Sigma Aldrich.

De acordo com o procedimento previamente descrito por Zhang e colaboradores em 2019, H₂BDC (212,4 mg, 1,3 mmol) foi misturado com 7,5 mL de dimetilformamida (DMF) em um balão de fundo redondo de 20 mL. Uma solução aquosa de nitrato de amônio de cério (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (2,4 mL, 0,5333 mol/L) foi adicionada ao ácido ml 2,6-dicarboxibenzóico (H₂BDC) sob agitação para se obter uma solução homogênea. O balão foi selado e aquecido usando um bloco aquecedor de alumínio sob agitação por 30 min a 100°C. Foi obtido um precipitado amarelo claro, que foi coletado por centrifugação e lavado com DMF e etanol, três vezes cada. Posteriormente, o sólido resultante foi coletado por centrifugação utilizando etanol e depois seco sob vácuo a 80 °C antes do uso [157].

4.2 Preparo dos eletrodos Ce-UiO-66/MWCNT

Os eletrodos de Ce-UiO-66/MWCNT foram preparados por meio de uma suspensão de Ce-UiO-66, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Nanocyl NC 7000) e fluoreto de polivinilideno (PVdF) na proporção mássica 8:1:1, respectivamente. N-metil-2-pirrolidona (NMP), foi utilizada como solvente da mistura, que foi submetida a agitação a 350 rpm por 12 h. Posteriormente, a mistura (pasta) resultante foi submetida a um banho ultrassônico por 15 min. Essa pasta foi então depositada por gotejamento em coletores de corrente de ouro seguido de evaporação do solvente a 80°C. Os coletores possuíam 12 mm de diâmetro e foram previamente limpos com acetona. Após o término do gotejamento, os eletrodos foram mantidos sobre aquecimento durante 2 horas para garantir a evaporação total do solvente. As massas dos eletrodos foram determinadas por diferença entre as massas do coletor de corrente de ouro antes e depois da deposição. Ao final do preparo, foram obtidos eletrodos com massas de aproximadamente 0,89 mg de Ce-UiO-66/MWCNT/PVdF.

4.2.1 Preparo dos eletrodos Ce-UiO-66/r-GO

Para o preparo dos eletrodos de Ce-UiO-66/r-GO, o óxido de grafeno reduzido foi obtido a partir de óxido de grafeno comercial (GO), proveniente da empresa Cheap Tubes. A redução térmica do GO foi realizada utilizando uma metodologia adaptada de Botas et al. 2013. Para isso, na primeira etapa foram pesados 150,0 mg do GO e

distribuídos igualmente em três cadinhos refratários. Os cadinhos foram inseridos em um tubo de aço inox e aquecidos em forno horizontal Sanchis, pertencente ao GRUTAM UFMG, até 950°C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, sob um fluxo de nitrogênio de 25 mL min⁻¹. A temperatura foi mantida constante a 950°C durante 1 hora. Posteriormente, o forno foi desligado e o sistema foi resfriado sem nenhum controle até 150°C e os cadinhos foram retirados do tubo de aço inox. Em seguida, os eletrodos de Ce-UiO-66/r-GO foram preparados seguindo a mesma metodologia do eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT.

4.3 Preparo dos eletrólitos Ce(SO₄)₂/H₂SO₄, PVA/Ce(SO₄)₂/H₂SO₄ e PVA/H₂SO₄

Para a montagem das células foram preparados um eletrólito aquoso redox (i) e um polimérico gel redox (ii), ambos contendo o sal de cério Ce(SO₄)₂ em solução de H₂SO₄ 1 mol/L e um eletrólito polimérico gel sem a presença do sal Ce(SO₄)₂ da seguinte maneira:

(i) Eletrólito aquoso redox: uma solução de Ce(SO₄)₂ 0,20 M foi preparada a partir da dissolução do sal em uma solução 1 mol/L de H₂SO₄.

(ii) Eletrólito polimérico gel: uma solução de poli álcool vinílico (PVA) foi preparada pela dissolução de 0,8 g de PVA em 3,5 mL de H₂SO₄ a 1 mol/L sob agitação constante e aquecimento a 80°C. Após resfriamento, foram adicionados ao sistema 6,5 mL de solução de H₂SO₄ 1 M contendo 0,8085 g de Ce(SO₄)₂. O sistema foi mantido sob agitação por 2 horas em banho de gelo e em seguida por 30 min a temperatura ambiente para completa dissolução. Posteriormente, foi feito o gotejamento dessa solução sob o eletrodo contendo a pasta de Ce-UiO-66/MWCNT. A partir da deposição do material sob o eletrodo, seguiu-se o método que consiste em etapas de congelamento (em geladeira a -5 °C por 2 horas) e descongelamento (a temperatura ambiente por 1 hora) até completa gelificação do sistema.

(iii) Eletrólito polimérico gel: este eletrólito foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito em (ii), com a exceção da adição do Ce(SO₄)₂, ou seja, esse eletrólito continha apenas PVA/H₂SO₄.

4.4 Montagem da célula eletroquímica de medida em 3 eletrodos

A **Figura 23** apresenta um desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nos experimentos. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em células na configuração de três eletrodos, por meio de suportes de Teflon do tipo T, utilizando fibras de vidro como separadores. Foram utilizados coletores de corrente de ouro contendo Ce-UiO-66/MWCNT como eletrodo de trabalho (WE), grafite como

contra eletrodo (CE) e Ag/AgCl/KCl (3,5 M) como eletrodo de referência. Para todas as medidas foram utilizados dois tipos de eletrólito: (i) eletrólito aquoso redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, 1 M (**Figura 23(a)**) e (ii) eletrólito polimérico gel, composto de PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M (**Figura 23(b)**).

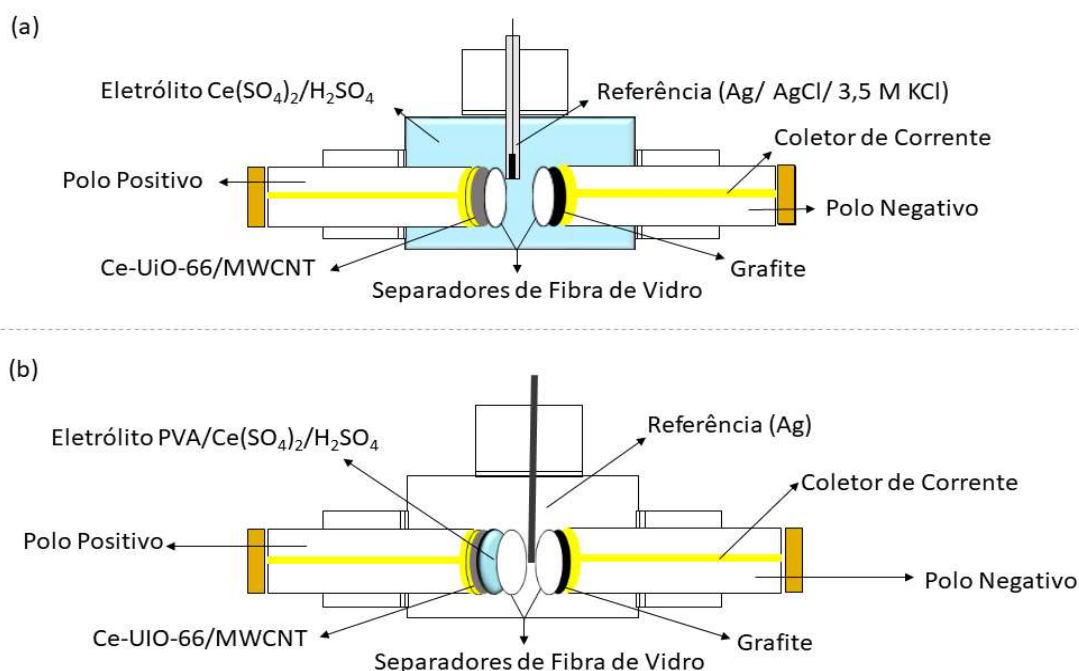


Figura 23. Representação esquemática da célula eletroquímica de medida em 3 eletrodos. (a) Montagem contendo eletrólito aquoso redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ e (b) contendo o eletrólito polimérico gel PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$

4.4.1 Montagem da célula eletroquímica de medida em 2 eletrodos (célula completa)

A **Figura 24**, apresenta um desenho esquemático da célula eletroquímica de medida na configuração de 2 eletrodos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente utilizando a mesma célula de Teflon do tipo T descrita anteriormente. Os coletores de corrente de ouro, foram substituídos por coletores grafite contendo Ce-UiO-66/MWCNT como eletrodo de trabalho (WE), Ce-UiO-66/r-GO como contra eletrodo (CE) e um fio metálico de Ag como eletrodo de referência. Fibra de vidro foi utilizada como separador. As medidas de célula completa foram realizadas utilizando o eletrólito polimérico gel (PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, 1 M) depositado sobre o WE contendo Ce-UiO-66/MWCNT e o eletrólito polimérico gel (PVA/ H_2SO_4 , 1 M) depositado sobre o CE contendo Ce-UiO-66/r-GO . Dessa forma, em se tratando de célula completa, foi construído um supercapacitor assimétrico híbrido (SCH), bieletrólito, totalmente no estado sólido.

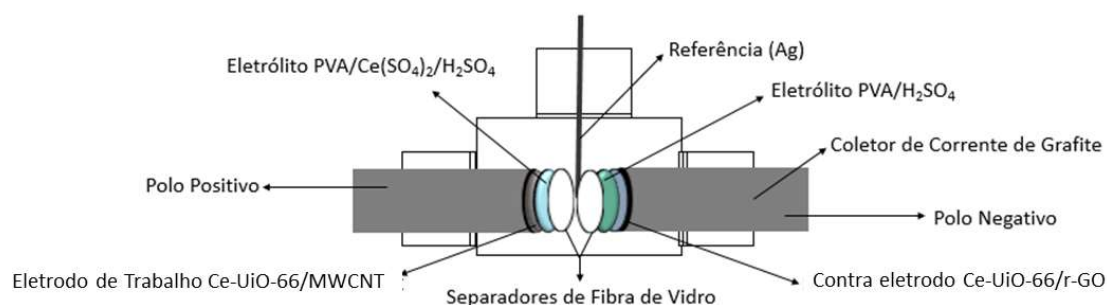


Figura 24. Representação esquemática da célula eletroquímica de medida de 2 eletrodos.

A substituição do coletor de corrente de ouro pelo coletor de grafite é justificada devido o material de trabalho ter uma maior aderência com o coletor de grafite, o que contribui para uma menor resistência de contato coletor/material ativo, contribuindo assim, para um melhor desempenho da célula como um todo.

4.5 Técnicas de caracterização

A MOF de Ce-UiO-66 foi caracterizada por termogravimétrica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, caracterização textural por adsorção e dessorção de nitrogênio, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, difração de raios X e, por fim espectroscopia de raios X por dispersão em energia. Também foi realizada a caracterização dos nanocompósitos de Ce-UiO-66/MWCNT e Ce-UiO-66/r-GO por microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A medida de análise termogravimétrica (TG/DTG) da MOF de Ce-UiO-66 foi conduzida em termobalança TGA Q5000 da TA Instruments. As amostras foram pesadas em cadinho de platina e aquecidas a partir da temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de ar sintético sob fluxo de 25 mL min⁻¹.

4.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

O espectro de absorção na região do infravermelho da Ce-UiO-66 foi obtido pela técnica de Refletância Total Atenuada em espectrofotômetro Nicolet 380 da Thermo Scientific. As amostras foram posicionadas em um suporte contendo janela de diamante e os espectros foram obtidos na região de 4000-650 cm⁻¹ resultantes das médias de 128 varreduras por amostra com resolução de 4 cm⁻¹.

4.5.3 Caracterização textural por adsorção e dessorção de nitrogênio

As características texturais da Ce-UiO-66 foram obtidas a partir de suas isotermas de N₂ a 77 K, realizadas no equipamento *Micromeritics 3 Flex*. A amostra foi degaseificada a 150 °C por 15 h sob alto vácuo. A área superficial específica total foi determinada utilizando a equação de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), enquanto o volume de microporos, tamanho médio de poros e área superficial dos microporos foram calculados aplicando-se o modelo de *Dubinin-Radushkevich*. O volume total de poros foi obtido a partir da isoterma de N₂ na pressão parcial de $p/p^0 = 0.85$. O volume total de mesoporos foi calculado pela subtração do volume total pelo volume de microporos.

4.5.4 Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman foi realizada em um equipamento Senterra da Bruker com um detector CCD, acoplado a um microscópio ótico (OLYMPUS BX51). Um laser de comprimento de onda 633 nm foi utilizado para excitar as amostras a uma potência de 2 mW. As medidas foram realizadas com 10 acumulações de 10 segundos em 8 diferentes pontos da amostra para a aquisição do espectro.

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A característica morfológica da MOF Ce-UiO-66 foi investigada por microscopia eletrônica de varredura utilizando o microscópio eletrônico Quanta FEG3D FEI, com tensão de aceleração de 200 V a 30 kV em alto vácuo. As amostras foram metalizadas com 5 nm de Au.

4.5.6 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

Os espectros de Raios X por dispersão em energia também foram obtidos no microscópio eletrônico de varredura Quanta FEG3D FEI, com tensão de aceleração de 200 V a 30 kV em alto vácuo. A técnica foi empregada para confirmar a composição superficial da MOF de Ce-UiO-66. Mapas de EDS também foram adquiridos para avaliar a distribuição dos elementos presentes na MOF. Todas as amostras foram metalizadas com 5 nm de Au.

4.5.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia da MOF de Ce-UiO-66 também avaliada por Microscopia Eletrônica de Transmissão utilizando microscópio eletrônico FEI TECNAI G2 com

canhão termiônico a 120 kV. As amostras na forma de pó foram depositadas sobre grades de cobre para microscopia (Holey Carbon) a partir de uma dispersão em acetona.

4.5.8 Difração de Raios X (DRX)

A medida de difração de raios-x (DRX) de pó foi realizada em um difratômetro Rigaku Ultima IV. Para coletar os dados o modo feixe paralelo foi empregado, utilizando radiação Cu-Ka ($\lambda = 1,541836 \text{ \AA}$) em uma faixa de 2θ entre $4 - 40^\circ$ à temperatura ambiente.

4.5.8 Voltametria cíclica (VC)

Para todas as caracterizações eletroquímicas foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato *Biologic VMP3* (EUA). As medidas de voltametria cíclica para as células preparadas tanto com o eletrólito aquoso quanto com o eletrólito polimérico foram realizadas utilizando velocidades de varredura de 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV s^{-1} , na faixa de janela de potencial de -0,30 V a +1,42 V.

4.5.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As medidas de célula completa a espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas na faixa de frequência de 200 kHz a 10 m Hz e amplitude de perturbação de 10 mV, em potencial de circuito aberto.

4.5.10 Carga e descarga galvanostática (CDG)

As medidas galvanostáticas de carga/descarga para as células preparadas foram realizadas nas densidades de corrente de 5, 10, 15, 20 e 25 A g^{-1} em relação à massa total do eletrodo de trabalho. As janelas de potencial foram as mesmas utilizadas para as voltametrias cíclicas, ou seja, de -0,30 V a +1,42 V. A partir dos ensaios galvanostáticos foram calculados os parâmetros eletroquímicos: capacitância específica (C_{esp}) do eletrodo positivo, eletrodo negativo e da célula (**Equação 2, 3 e 4**), resistência em série equivalente (RSE) e a eficiência coulômbica do eletrodo positivo e da célula completa (**Equação 5,6,7, e 8**) respectivamente [162], [163]. E por fim, a densidade de Potência (P) (**Equação 9**), Eficiência Energética (EE) (**Equação 10**) e densidade de Energia (E) (**Equação 11**) da célula completa.

$$C_+ = \frac{2I(\int V_+ dt)_{desc}}{(m_+)V_{+desc}^2} \quad \text{Equação 2}$$

$$C_- = \frac{2I(\int V_+ dt)_{desc}}{(m_+)V_{+desc}^2} \quad \text{Equação 3}$$

$$C_{cell} = \frac{2I(\int V_+ dt)_{desc}}{(m_+)V_{+desc}^2} \quad \text{Equação 4}$$

$$RSE = \frac{V_{max,carga} - V_{max,desc}}{1} \quad \text{Equação 5}$$

$$RSE_{cell} = \frac{V_{max,carga} - V_{max,desc}}{1} \quad \text{Equação 6}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{desc}}{\Delta t_{carga}} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

$$\varepsilon_{cell} = \frac{\Delta t_{desc}}{\Delta t_{carga}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t_{desc}} \quad \text{Equação 9}$$

$$EE = \frac{\int V dt_{desc}}{\int V dt_{carga}} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

$$E = I \times \int V dt \quad \text{Equação 11}$$

no qual, I corresponde à corrente aplicada, V_+ e m_+ correspondem, respectivamente, ao potencial e à massa ativa do eletrodo positivo (eletrodo de trabalho), Δt o tempo de carga ou descarga, $V_{max, carga}$ máximo de tensão atingido pelo SC na etapa de carga e $V_{max, desc}$ etapa de descarga descontada a queda ôhmica.

4.5.11 Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga

As medidas de carga/-descarga por ciclagem galvanostática foram realizadas em todas as células testadas através da coleta de 10.000 (dez mil) ciclos de carga e descarga numa densidade de 15 A g^{-1} em relação à massa total do eletrodo de trabalho, mantendo as janelas de potencial de -0,30 V a +1,42 V.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da MOF de Ce-UiO-66

Os resultados da caracterização demonstram que a MOF Ce-UiO-66 é composta por íons de cério e ligantes orgânicos, o que foi demonstrado pelos espectros de absorção no infravermelho e Raman. A estrutura cristalina do material foi confirmada através dos padrões de difração de raios X. A caracterização textural por adsorção e dessorção de nitrogênio confirma uma estrutura porosa e com uma grande área superficial. As imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão possibilitam a identificação de uma MOF de estrutura octaédrica cujo tamanho médio de partícula varia entre 100 e 500 nm. Os resultados detalhados das caracterizações serão apresentados e discutidos nos tópicos seguintes.

5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimétrica é uma técnica fundamental para avaliar a estabilidade térmica e a pureza dos materiais analisados. A **Figura 25** mostra as curvas TG e DTG para a MOF de Ce-UiO-66.

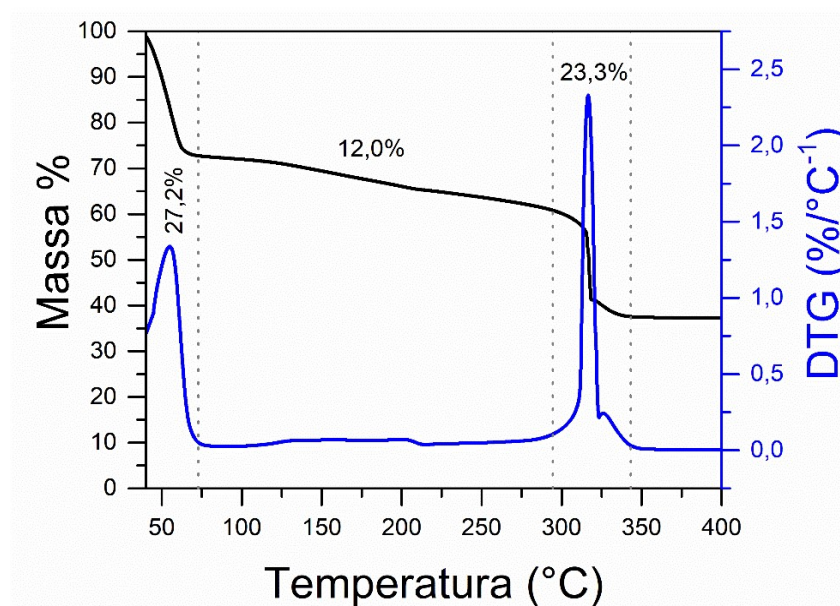


Figura 25. Curvas de TG e DTG da amostra de Ce-UiO-66 em atmosfera dinâmica de ar sintético.

As curvas TG e DTG mostram a ocorrência de três eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorre na faixa de 25 a 73 °C, tem uma perda de massa de 27,2% e está associado a remoção de água e etanol residual devido ao processo de lavagem da MOF durante as etapas de síntese [164]. Já o segundo evento ocorre na faixa de 115 a

294°C com 12% de perda de massa e está associado a saída de dimetilformamida (DMF) usado no processo de síntese. Os resultados mostram que essa MOF é estável termicamente até 300°C, temperatura em que se inicia sua decomposição com uma perda de massa final de 23,3%. Acima de 300°C a estrutura da MOF começa a entrar em colapso à medida que os ligantes orgânicos são removidos de sua estrutura, restando 39% de óxido metálico como produto final, corroborando dessa forma com dados da literatura [156], [157], [160], [164].

5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica espectroscópica na qual os modos vibracionais intrínsecos de grupos funcionais são utilizados para identifica-los, uma vez que cada grupo funcional está associado a um conjunto próprio de modos vibracionais que ocorrem em frequências específicas. O espectro de absorção FT-IR de Ce-UiO-66 é mostrado na **Figura 26** e possui um padrão condizente com o registro CCDC: 1036904 [157].

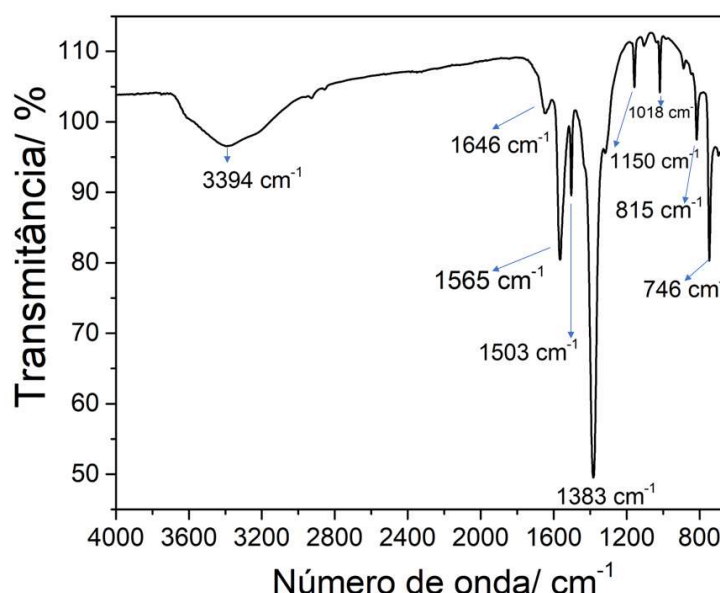


Figura 26. Espectro de IV para Ce-UiO-66.

Uma ampla e intensa banda centrada em 3394 cm⁻¹ (**Figura 26**) é atribuída ao estiramento O-H, indicando a presença de moléculas de água adsorvidas no sólido, corroborando os resultados obtidos pela Análise Termogravimétrica (TGA) anteriormente relatados [165], [166], [167]. O pico característico correspondente aos grupos não ionizados de ligantes carboxílicos é associado à banda de estiramento de ligações C=O em 1683 cm⁻¹ e desapareceram [156], [168], [169]. Novas bandas de estiramento simétrico e assimétrico das estruturas carboxílicas surgem em 1565 cm⁻¹ e 1383 cm⁻¹ respectivamente. Essas observações indicam que os íons Ce coordenaram-se com o ácido tereftálico, confirmando a ancoragem dessas estruturas aos íons inorgânicos

formandos com sucesso [169], [170], [171]. Além disso, um pico de menor intensidade aparece em 1503 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento Ce-O e Ce-OC de centros metálicos coordenados [168], [169]. A banda de 1150 cm^{-1} revela um estiramento C-N, possivelmente devido à presença residual do solvente DMF utilizado durante a síntese [168], [172]. Adicionalmente, foram identificados estiramentos das ligações C-O em 1018 cm^{-1} e C-H em 815 cm^{-1} a 747 cm^{-1} , confirmando assim a composição da amostra [168], [169].

5.1.3 Espectroscopia Raman

As técnicas de espectroscopia Raman e de FT-IR se complementam e ambas são usadas para estudar a interação da radiação com a matéria, fornecendo informações valiosas sobre a estrutura e composição molecular [173]. Para o estudo de MOFs o Raman é uma ferramenta muito importante, pois é possível observar modos vibracionais abaixo de 400 cm^{-1} , ideal para estudo de ligações com centros metálicos. O espectro Raman de Ce-UiO-66 é mostrado na **Figura 27**.

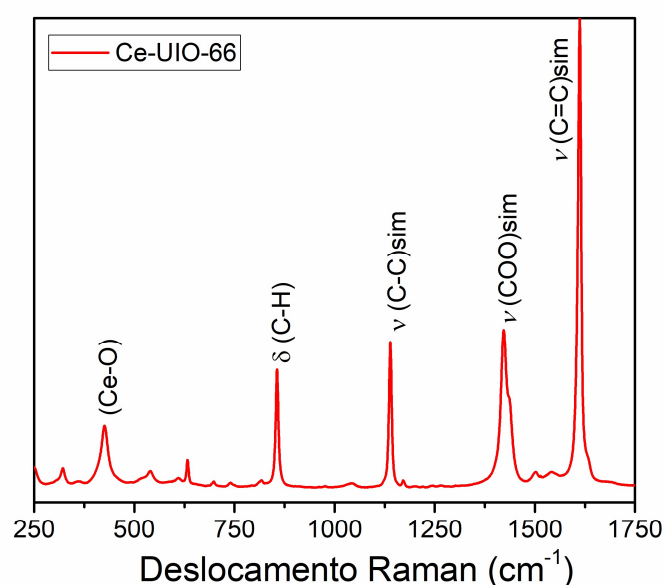


Figura 27. Espectro Raman de Ce-UiO-66.

A amostra de Ce-UiO-66 mostra uma banda em 426 cm^{-1} que é atribuída ao modo vibracional do Ce^{4+} na estrutura de Ce-UiO-66 [164], [165], [174], e corrobora com os resultados de FT-IR apresentados anteriormente. Este modo vibracional confirma a existência de cério tetravalente nesta amostra de MOF. As bandas vibracionais em 856 cm^{-1} , 1139 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} e 1613 cm^{-1} são originadas de grupos químicos do ligante BDC e são atribuídas as vibrações de flexão dos modos C-H do anel de benzeno fora do plano (856 cm^{-1}); vibrações simétricas C-C (1139 cm^{-1}); vibrações simétricas das unidades C-O₂ (1423 cm^{-1}) e vibrações simétricas C=C do anel

benzênico (1613 cm^{-1}), confirmando assim a coordenação de BDC com Ce^{4+} [156], [175], [176], [177].

5.1.4 Caracterização textural por adsorção e dessorção de nitrogênio

A avaliação das propriedades texturais das amostras como porosidade, área superficial, volume e distribuição dos poros das amostras é fundamental para o emprego das MOFs como eletrodos de supercapacitores, pois esses parâmetros influenciam diretamente no armazenamento de energia. A **Figura 28** mostra a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para a MOF Ce-UiO-66. O formato da curva é resultante do processo de adsorção do nitrogênio gasoso em monocamadas, seguido por um aumento na quantidade adsorvida em multicamadas, até o aparecimento da condensação de nitrogênio líquido nos poros do material em altos valores de p/p^0 .

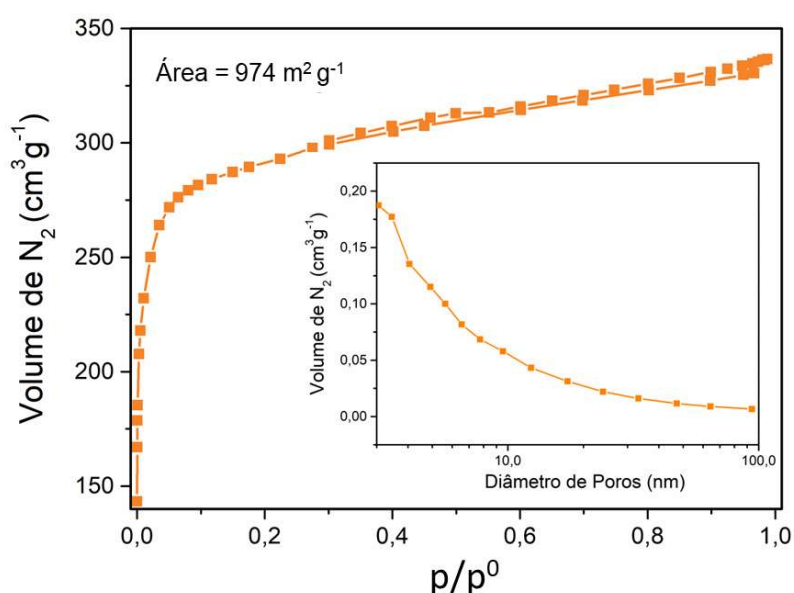


Figura 28. Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 para a Ce-UiO-66.

Analisando-se os dados de adsorção de N_2 nota-se a presença de uma isoterma do tipo I (segundo classificação IUPAC) com o aumento abrupto do volume de N_2 adsorvido em baixos valores de pressão relativa, sugerindo uma natureza microporosa para esse material [178]. A formação característica em “joelho” na região de baixas pressões parciais exibe um ângulo próximo a 90° , atestando a homogeneidade da estrutura porosa, característica comum em materiais cristalinos como Ce-UiO-66 [156].

A partir dessa isoterma, a área superficial específica (A_{BET}), área superficial de microporos (A_{micro}), área superficial de mesoporos (A_{meso}), o volume total de poros (V_{total}), o volume total de microporos (V_{micro}), o volume total de meso (V_{meso}) e o

diâmetro médio de poro (L_0) foram calculados pelos métodos BET e Dubinin-Radushkevich (Tabela 1).

Tabela 1 -Parâmetros texturais da Ce-UiO-66.

A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	A_{micro} ($m^2 g^{-1}$)	A_{meso} ($m^2 g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	L_0 (nm)
974	631	343	0,521	0,061	0,460	1,45

Os resultados relacionados a esta MOF de Ce-UiO-66 mostram $A_{BET} = 974 m^2 g^{-1}$ e o $V_{total} = 0,521 cm^3 g^{-1}$. O gráfico de distribuição de tamanho de poros na **Figura 28** comprova, conforme já mencionado anteriormente, que essa MOF exibe uma estrutura microporosa pronunciada. Esse resultado corrobora também com a alta área microporosa encontrada $A_{micro} = 631$.

O diâmetro médio de poro (L_0) foi calculado em 1,45 nm (modelo de Dubinin-Radushkevich) que revela um diâmetro de poro dominante de com tamanhos em torno de 1 nm e mesoporos variando de 2 a 3 nm correspondentes, o que demonstrou a coexistência de microporos e mesoporos no material Ce-UiO-66. Esses resultados estão muito próximos aos registrados CCDC e na literatura, o que evidencia sucesso do processo de síntese e purificação dessa MOF [156], [179].

5.1.5 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma poderosa ferramenta usada para a descrição do arranjo atômico de um material cristalino e estimar seus parâmetros de rede [180]. Ao incidir feixes de raios X em uma amostra, os fótons difratados são detectados e os padrões de difração gerados apresentam múltiplos picos em que suas posições, amplitude e formas obedecem a lei de Bragg (**Equação 12**):

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad \text{Equação 12}$$

em que n é a ordem de difração; λ é o comprimento de onda do feixe incidido; d é a distância entre os planos dos átomos; θ é o ângulo medido entre os planos do material e o feixe incidido [181], [182]. A finalidade dos dados experimentais de difração de raios X consiste na reconstrução do arranjo tridimensional da amostra estudada, isto é, a determinação da estrutura cristalina da amostra através de considerações sobre a interação da radiação com a matéria [180]. Cada composto detém um padrão de difração, o que permite, através das intensidades dos picos difratados e das posições angulares, a sua identificação [181], [182].

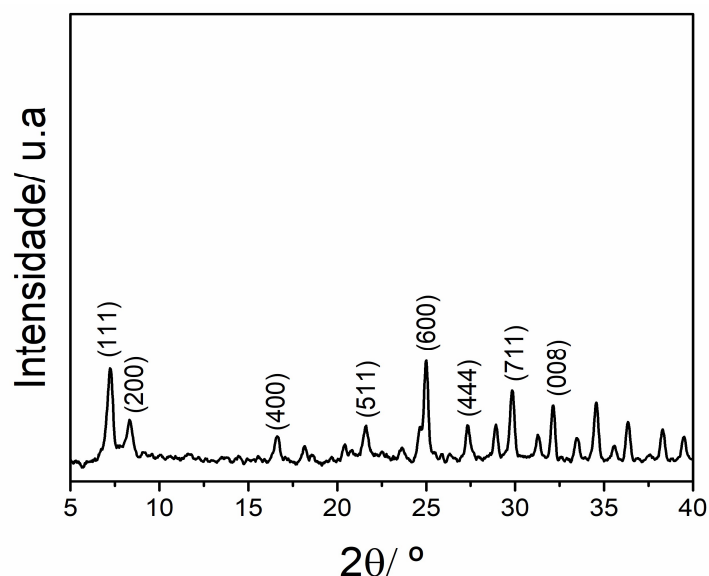


Figura 29. Padrões de Raios X de pó da MOF de Ce-UiO-66.

Os padrões de Raios X, obtido para Ce-UiO-66 mostrado na **Figura 29** apresenta picos característicos em $2\theta = 7,2^\circ$, $8,4^\circ$, $16,9^\circ$ atribuídos aos planos cristalinos (111), (200) e (400), respectivamente [157], [164], [165], [171], [183]. Já a presença dos picos em $2\theta = 22,2^\circ$, $25,5^\circ$ e $27,3^\circ$ corresponde aos planos (511), (600) e (444), respectivamente. Esses padrões de difração, intensidades e posições dos picos refletem a alta cristalinidade da amostra sintetizada de Ce-UiO-66 [164], [184]. Há ainda os picos em $29,7^\circ$ e $32,1^\circ$ que correspondem aos planos (711) e (008) confirmando a estrutura da MOF [164], [185]. Os resultados correlacionaram-se bem com os resultados no banco de dados CCDC e com trabalhos da literatura [157], [164], [165], [171], [183].

5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite avaliar a microestrutura e morfologia dos materiais. Nesta técnica, um feixe de elétrons com baixa energia é irradiado para o material e varre a superfície da amostra. Várias interações diferentes ocorrem à medida que o feixe atinge e entra no material, o que leva à emissão de elétrons (secundários, retroespalhados, Auger), RX e que irão formar a imagem da amostra [186]. A **Figura 30** mostra a imagem de MEV da amostra de Ce-UiO-66, em que é possível observar uma estrutura morfológica octaédrica (destacado na figura abaixo) com superfície lisa e cujo tamanho médio de partícula varia entre 100 a 500 nm. Esses resultados corroboram com a estrutura típica apresentada na literatura para esse material [164], [166], [167], [175], [184].

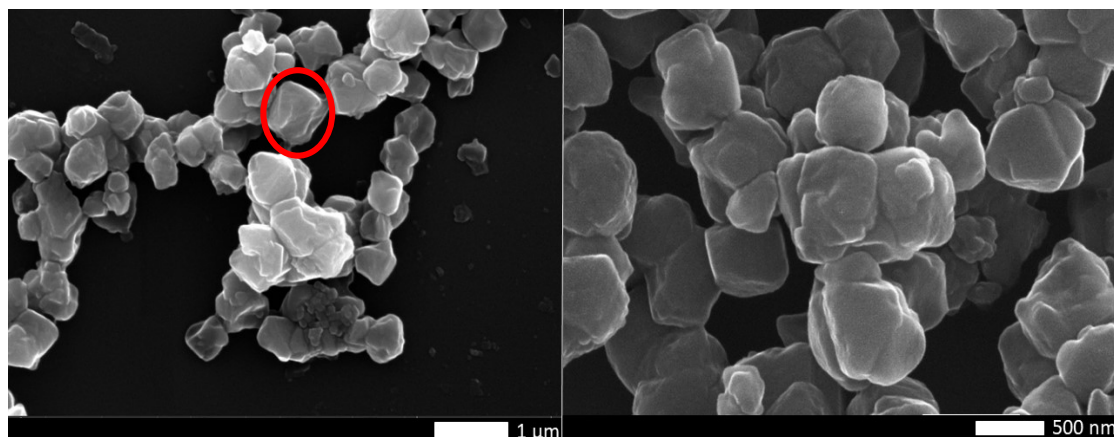


Figura 30. Imagem MEV de Ce-UiO-66 em diferentes magnificações.

Além da amostra de Ce-UiO-66, também foi feita a análise dos compósitos, Ce-UiO-66/MWCNT e Ce-UiO-66/r-GO. Analisando-se a imagem do Ce-UiO-66/MWCNT (**Figura 31**) é possível perceber que os nanotubos de carbono estão bem distribuídos e dispersos entre as partículas de Ce-UiO-66 e se encontram entrelaçados entre elas conectando-as como pontes. Essa estrutura é favorável para uso como eletrodos de supercapacitores, uma vez que o MWCNT, sendo um condutor de corrente elétrica, permite a criação de uma rede tridimensional condutora, encurtando o caminho de condução dos elétrons [187], [188]. Além disso, os NTCs favorecem as trocas de elétrons durante os processos faradaicos que ocorrem no eletrodo [189].

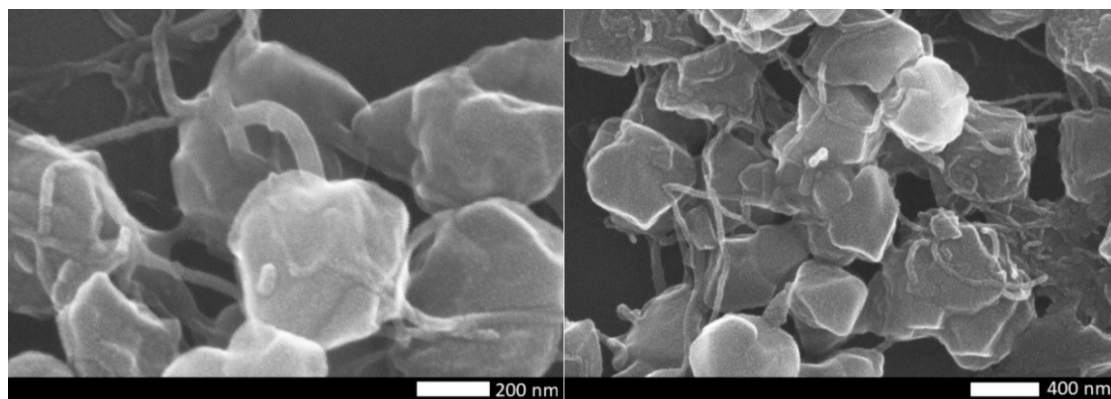


Figura 31. Imagens MEV do compósito de Ce-UiO-66/MWCNT em diferentes magnificações.

A imagem da amostra de Ce-UiO-66/r-GO, (**Figura 32**) exibe uma estrutura semelhante a uma folha enrugada (morfologia característica do grafeno) que ancora as partículas da MOF possibilita a formação de eletrodos de estrutura aberta com alta área superficial, favorável para otimizar a difusão de íons e a dinâmica de transferência de carga [152].

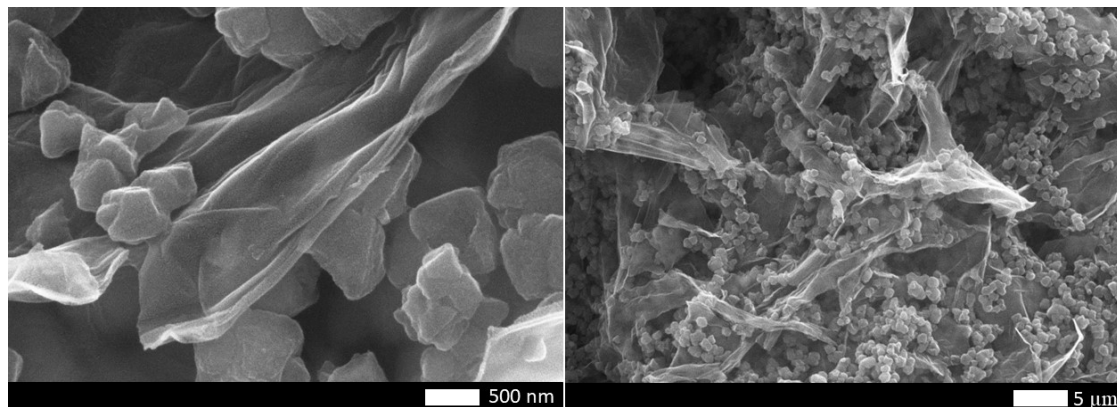


Figura 32. Imagens MEV do compósito de Ce-UiO-66/r-GO em diferentes magnificações.

5.1.7 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

A **Figura 33** mostra o mapa de EDS obtido para a amostra de Ce-UiO-66. O mapeamento EDS consiste numa técnica analítica de superfície em que um feixe de elétrons ao atingir a amostra excita elétrons de camadas internas do material, permitindo a identificação analítica dos elementos (composição elementar) presentes em qualquer material. A análise confirmou que a MOF é composta pelos átomos de Ce, C e O e que todos esses elementos estão distribuídos uniformemente na amostra. Os resultados correlacionaram-se bem com os resultados no banco de dados CCDC [157].

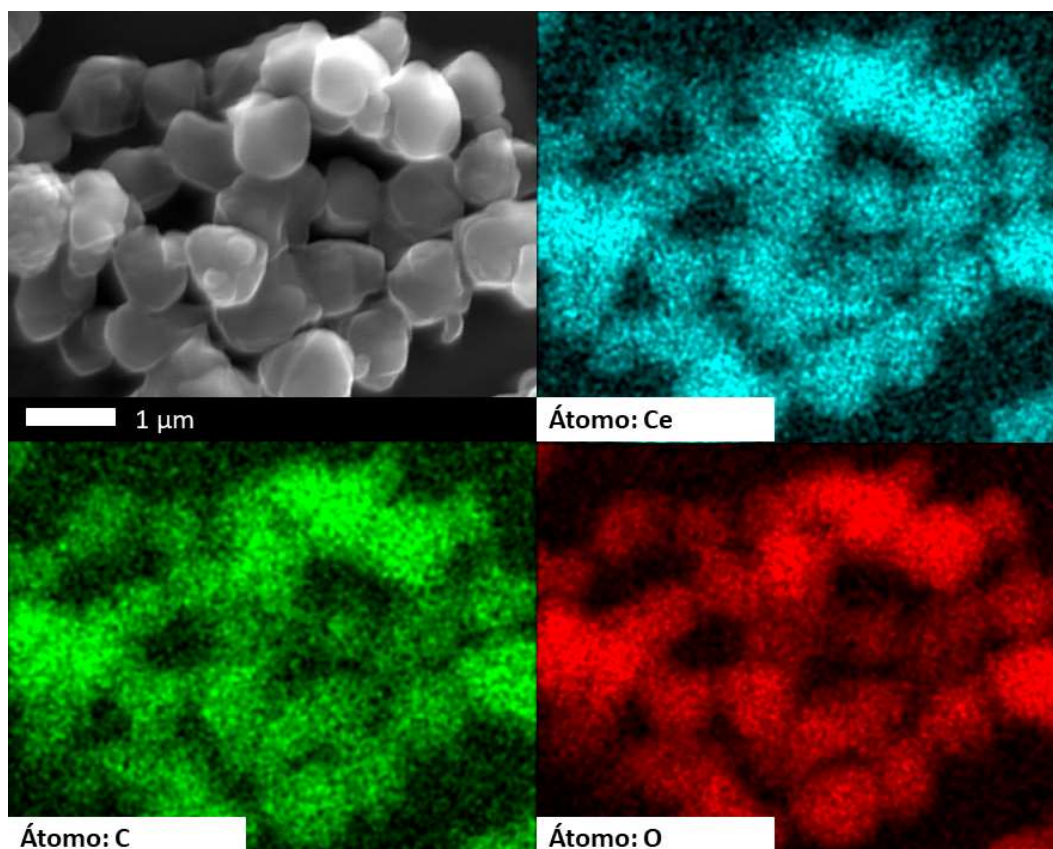


Figura 33. Mapa de EDS amostra de Ce-Uio-66.

5.1.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de MET acompanham quase todas as publicações sobre a síntese de nanoestruturas como as MOFs. De forma genérica, é uma técnica de microscopia na qual um feixe de elétrons é transmitido através de uma amostra e a interação desses elétrons com a amostra forma a imagem, que é então ampliada e focada em um dispositivo, como uma tela fluorescente, uma camada de filme fotográfico ou um sensor eletrônico[190]. A **Figura 34** apresenta imagens MET da MOF Ce-Uio-66 e do compósito Ce-Uio-66/MWCNT.

Em conformidade com os dados obtidos por MEV, as imagens de MET exibem nanopartículas de Ce-Uio-66 com uma estrutura octaédrica (**Figura 34 (a e b)**). Através da imagem em alta resolução (**Figura 34 (c)**) é possível observar pontos escuros na imagem que mostram a estrutura porosa do material, conforme destacado na imagem.

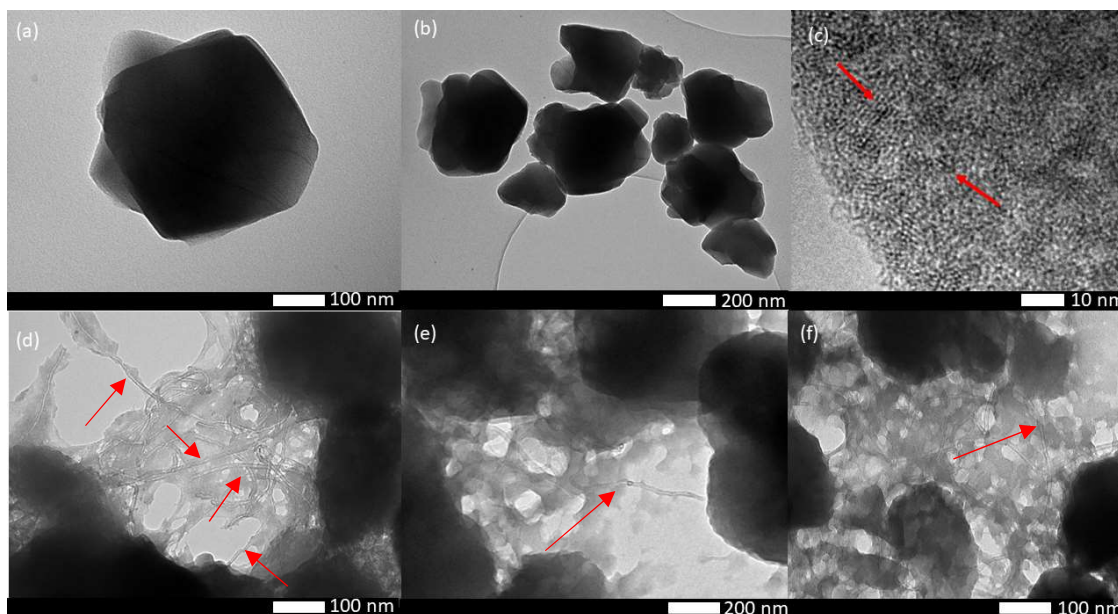


Figura 34. Imagens de MET em diferentes magnificações para a MOF Ce-UiO-66 (a, b), (c) estruturas microporosas do material e para o compósito Ce-UiO-66/MWCNT (d, e, f).

Tubos de MWCNT podem ser nitidamente observados conectando partículas de MOF no compósito de Ce-UiO-66/MWCNT, conforme destacado na Figura 34 (d-f). Esses dados auxiliam na confirmação de que os nanotubos de carbono interpenetram entre as partículas de MOF interligando-as, contribuindo assim para um aumento da área superficial do eletrodo, encurtando a distância de difusão dos íons, favorecendo assim as reações faradaicas de troca de elétrons no supercapacitor.

As imagens de MET do compósito de Ce-UiO-66/r-GO são mostradas na **Figura 35, (a-c)** e também confirmam as estruturas encontradas nas imagens de MEV, em que é possível observar claramente folhas 2D transparentes, com uma morfologia enrugada, característica de nanofolhas de grafeno. Nota-se que as partículas de MOF estão ancoradas sob as nanofolhas de grafeno e se distribuem aleatoriamente sob as folhas, favorecendo a formação de uma estrutura aberta de alta área superficial que possibilita uma melhor difusão de íons e uma eficiente transferência de carga.

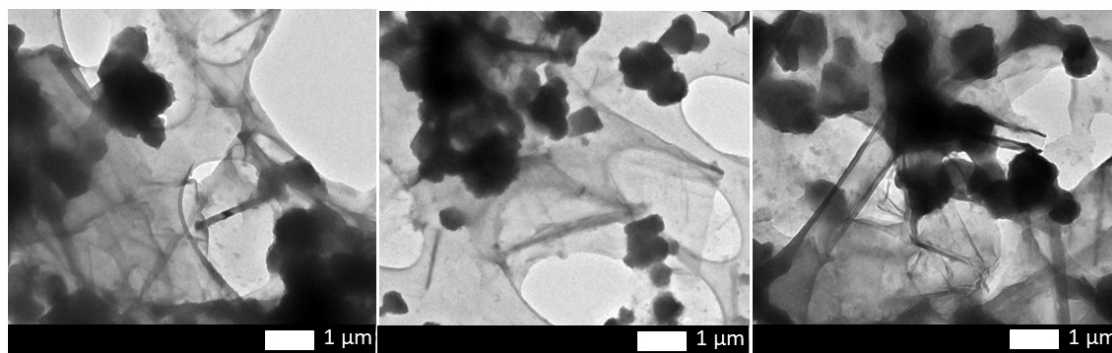


Figura 35. Imagens de MET do compósito Ce-UiO-66/r-GO.

5.2 Desempenho eletroquímico do eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso redox ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) e eletrólito polimérico gel (PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$)

O comportamento eletroquímico do eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com os eletrólitos $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ e PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ foram estudados por voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cronopotenciometria cíclica nas configurações de 3 eletrodos à temperatura ambiente, utilizando o potenciostato/galvanostato *Biologic VMP3* (EUA).

5.2.1 Voltametria cíclica (VC) do eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso redox ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) e eletrólito polimérico gel (PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$).

A técnica de voltametria cíclica envolve a aplicação de um potencial variável sobre o eletrodo de trabalho com a respectiva medida da corrente elétrica nele originada. É uma das mais importantes técnicas para o estudo de sistemas de armazenamento de energia, pois permite observar com clareza a ocorrência de processos redox nos materiais utilizados nesses sistemas, a partir dos desvios de linearidade das curvas [191]. Sendo assim, é o primeiro ensaio usualmente empregado para verificar se os eletrólitos redox desenvolvidos apresentam o comportamento esperado. A **Figura 36 (a, b)** mostra as curvas de voltametria cíclica para os sistemas de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso redox ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) e eletrólito polimérico gel (PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$). Por se tratar de um eletrodo que tem características pseudocapacitivas as curvas de VC incorporam padrões de voltamogramas típicos de um supercapacitor de dupla camada elétrica (EDLC) e de uma bateria que tem atividade redox (veja **Figura 6**, seção 3.1). Essa combinação indica a ocorrência de transferência de elétrons faradaicos no processo de armazenamento de carga através da dupla camada elétrica [192].

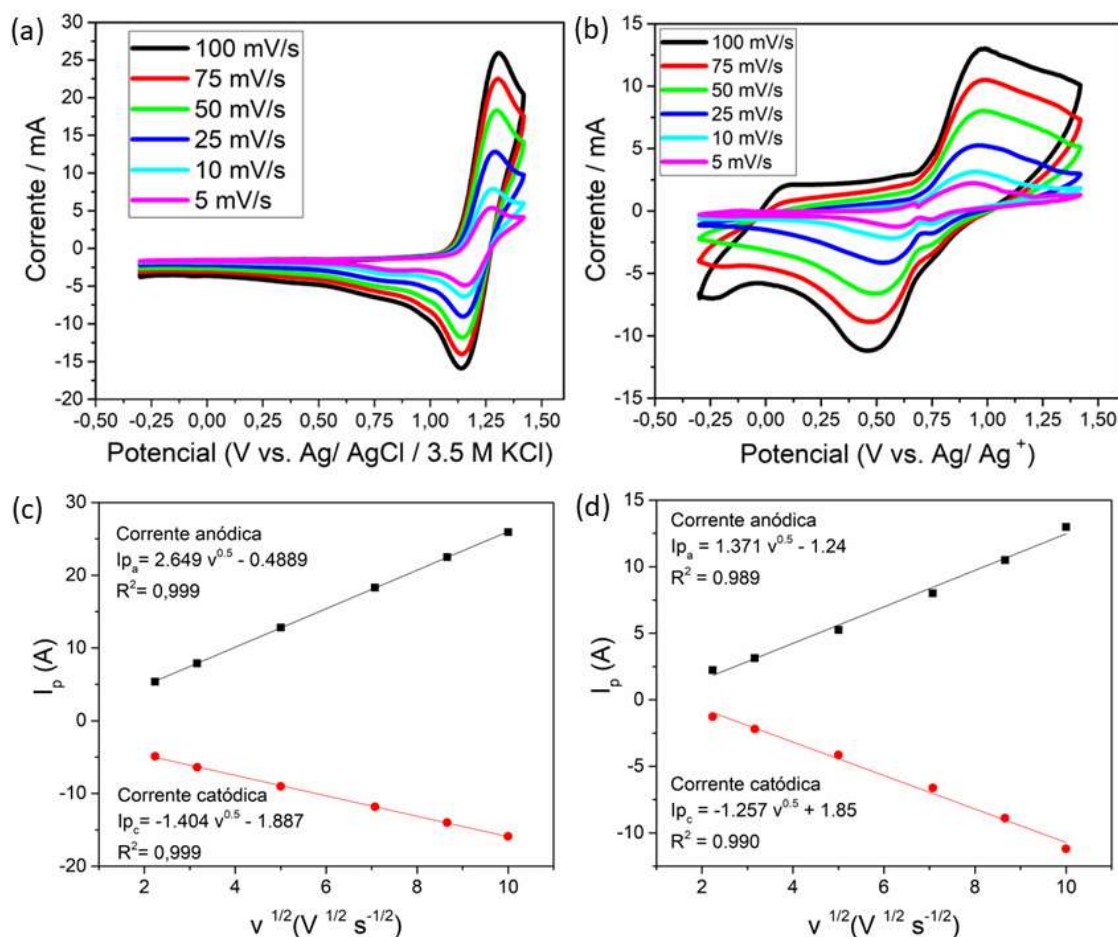


Figura 36. Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com eletrólito $Ce(SO_4)_2/H_2SO_4$ (a) e em contato com eletrólito PVA/ $Ce(SO_4)_2/H_2SO_4$ (b). Linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura para o eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com eletrólito $Ce(SO_4)_2/H_2SO_4$ (c) e em contato com eletrólito PVA/ $Ce(SO_4)_2/H_2SO_4$ (d).

As voltametrias cíclicas na configuração de 3 eletrodos foram realizadas em ambos os sistemas e em diferentes velocidades de varredura (5 a 100 mVs^{-1}) utilizando uma janela de potencial entre -0,3 V e 1,42 V (vs. Ag/AgCl/3.5 M/ KCl).

Os voltamogramas em três eletrodos mostram para os dois sistemas um comportamento redox, caracterizado pelos picos de oxidação e redução. Nota-se sinais redox oriundos da reação Ce^{4+}/Ce^{3+} com potencial formal em 1,21 V para o eletrólito aquoso (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl) e 0,73 V para o eletrólito polimérico gel (versus Ag/Ag⁺). Pode-se observar que no eletrólito aquoso (**Figura 36 (a)**) o sinal de corrente é mais intenso em virtude da maior facilidade do íon cério se eletrossorver no eletrodo e transferir elétrons na interface eletrodo/eletrólito. Na célula com o eletrólito aquoso redox, quando o potencial aplicado no sistema atinge +0,8 V (vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl), inicia-se a oxidação do Ce^{3+} na interface eletrodo/eletrólito com a transferência de um elétron por espécie para a superfície do eletrodo. Com o aumento do potencial acima de

+0,8 V, a corrente de resposta aumenta, fazendo com que surja o pico de corrente anódica com posterior decaimento à medida que o transporte de massa de Ce^{3+} para a interface eletrodo/eletrolito diminui. A corrente então decai conforme a solução adjacente ao eletrodo se torna deficiente em Ce^{3+} . Em +1,42 V a varredura de potencial é revertida e induz a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} . Neste processo a corrente catódica aumenta rapidamente até que o transporte de massa de Ce^{4+} para a superfície do eletrodo começa a diminuir [53], [193].

A reversibilidade dos processos redox, associada à resistência do sistema e à efetividade da transferência dos elétrons pode ser avaliada com base na razão entre as intensidades das correntes de pico anódica (ip_a) e catódica (ip_c) e na separação entre os potenciais dos picos anódicos e catódicos ($\Delta E_p = E_a - E_c$). Para um processo idealmente reversível ΔE_p não varia com a velocidade de varredura, bem como a razão Ip_a/Ip_c deve ser idealmente igual a 1. A partir da análise da **Figura 36 (a, b)** nota-se que os processos eletroquímicos faradáicos em ambos os eletrólitos se desviam da idealidade (**Tabela 2**) e podem ser classificados como *quase-reversíveis* [194], [195].

Tabela 2. Diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE) e razão entre as correntes de pico ip_a ($/ip_c$) em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com eletrólito aquoso e polimérico gel.

<i>Velocidade de varredura / $mV s^{-1}$</i>	<i>Ce(SO₄)₂/H₂SO₄</i>		<i>PVA/Ce(SO₄)₂/H₂SO₄</i>	
	ΔE / mV	ip_a/ip_c	ΔE / mV	ip_a/ip_c
5	0,12	-1,10	0,35	-1,76
10	0,13	-1,23	0,38	-1,43
25	0,14	-1,42	0,43	-1,26
50	0,16	-1,55	0,49	-1,21
75	0,16	-1,60	0,52	-1,18
100	0,17	-1,63	0,58	-1,16

As medidas de voltametria cíclica também permitem avaliar o mecanismo de transferência de carga dos processos eletroquímicos que pode ser controlado por processos difusionais e/ou adsorptivos, havendo predominância de um deles [194]. A relação matemática que permite verificar se o processo eletroquímico é controlado, majoritariamente, por difusão é conhecida como equação de Randles Sevcik, que descreve uma relação linear entre a intensidade dos picos de corrente anódica e catódica e a raiz quadrada da velocidade de varredura [196].

$$i_p = 0,446nFAC_0 \left(\frac{nFvD_0}{RT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

em que i_p é a corrente de pico anódica ou catódica (A), n ao número de elétrons envolvidos na reação redox; F é a constante de Faraday, A é a área geométrica do eletrodo (cm^2); C_0 é a concentração do analito no eletrólito (mol cm^{-3}); v é a velocidade de varredura da medida (V s^{-1}), D_0 é coeficiente de difusão da espécie redox ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura (K).

Assim, ao linearizar os valores de corrente de pico anódico (I_{p_a}) e catódico (I_{p_c}) em relação a raiz quadrada da velocidade de varredura (v), a obtenção de um coeficiente de correlação (R^2) próximo de 1 indica a predominância de um mecanismo eletroquímico controlado por difusão [196]. A **Figura 36 (c, d)** apresenta as curvas de i_p vs. $\sqrt{v}$ relativas aos sinais anódicos e catódicos para os dois sistemas em estudo. A correlação linear encontrada em todas as curvas atesta que a transferência de elétrons oriunda das espécies redox tem controle difusional [196]

Como observado em ambos os voltamogramas, o par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ é uma espécie eletroativa com um potencial redox altamente positivo [85]. Portanto, o material do eletrodo positivo deve ser capaz de resistir a ambientes fortemente oxidantes, uma qualidade não possuída por muitos materiais de carbono. Nesse sentido, o eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT mostrou-se bastante estável na faixa de potencial de trabalho, uma vez que não foram observados outros picos que não aqueles associados a reação redox do par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Ademais, também é importante notar que neste eletrodo há um grande sobrepotencial de evolução de oxigênio, visto que não são observados eventos indicativos de degradação da água. Para um supercapacitor, sua tensão máxima de operação desempenha um papel importante na densidade de energia. Portanto, uma ampla janela de potencial de operação como a obtida neste sistema em estudo (-0,30 V a +1,42 V) proporcionará um aumento significativo nos valores de densidade de energia.

A **Figura 37**, apresenta uma comparação dos voltamogramas cíclicos das células preparadas com os eletrólitos líquido e polimérico gel.

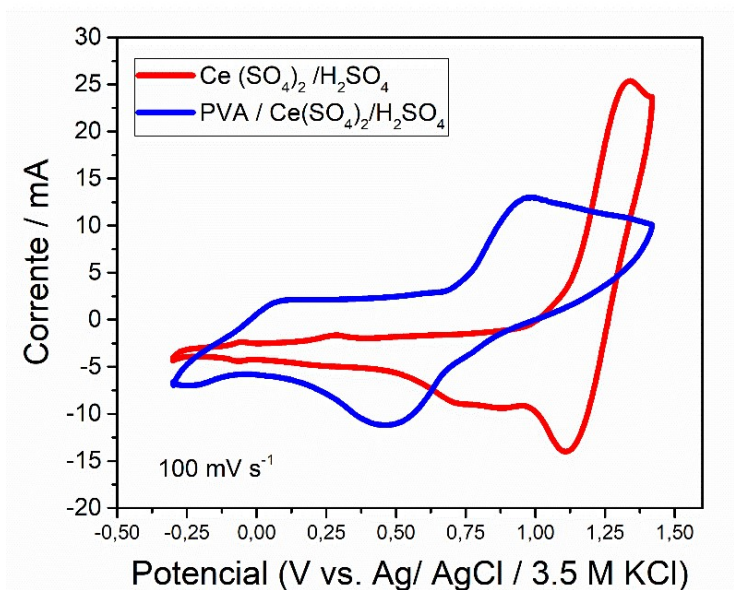


Figura 37. Voltamogramas cíclicos do eletrólito aquoso redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ e do eletrólito polimérico gel, $\text{PVA}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$.

É importante destacar que o desempenho de um eletrólito depende de muitos fatores, incluindo composição química e propriedades físico-químicas. Nos eletrólitos poliméricos géis, a matriz polimérica limita a mobilidade dos íons o que inevitavelmente leva a uma menor condutividade iônica em comparação com os eletrólitos líquidos. As curvas de VC da figura acima mostram uma alta resposta de corrente para a célula eletroquímica contendo o eletrólito aquoso redox, sugerindo uma alta capacidade de armazenamento de energia do eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito redox líquido. A utilização de um eletrólito polimérico gel pode afetar a eficiência da transferência de carga durante os processos redox, mas pode contribuir no desenvolvimento de dispositivos sólidos, miniaturizados, seguros e sem risco de vazamento [197].

5.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) do eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso redox ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) e polimérico gel ($\text{PVA}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$)

A impedância eletroquímica é uma técnica de grande utilidade para a análise das propriedades elétricas de meios químicos, seja um sólido ou um líquido, uma vez que este tipo de medida permite descrever o comportamento eletroquímico da amostra analisada quando esta é submetida a um sinal elétrico alternado, em uma ampla faixa de frequência. A impedância é um número complexo, ou seja, contém uma parte real e uma imaginária e o gráfico da variação da parte imaginária em função da variação de sua

parte real (resistência) é denominado plano de Nyquist ou diagrama de impedância [47]. A **Figura 38** mostra os diagramas de Nyquist do eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) e polimérico gel (PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) medidos em uma configuração de célula de 3 eletrodos.

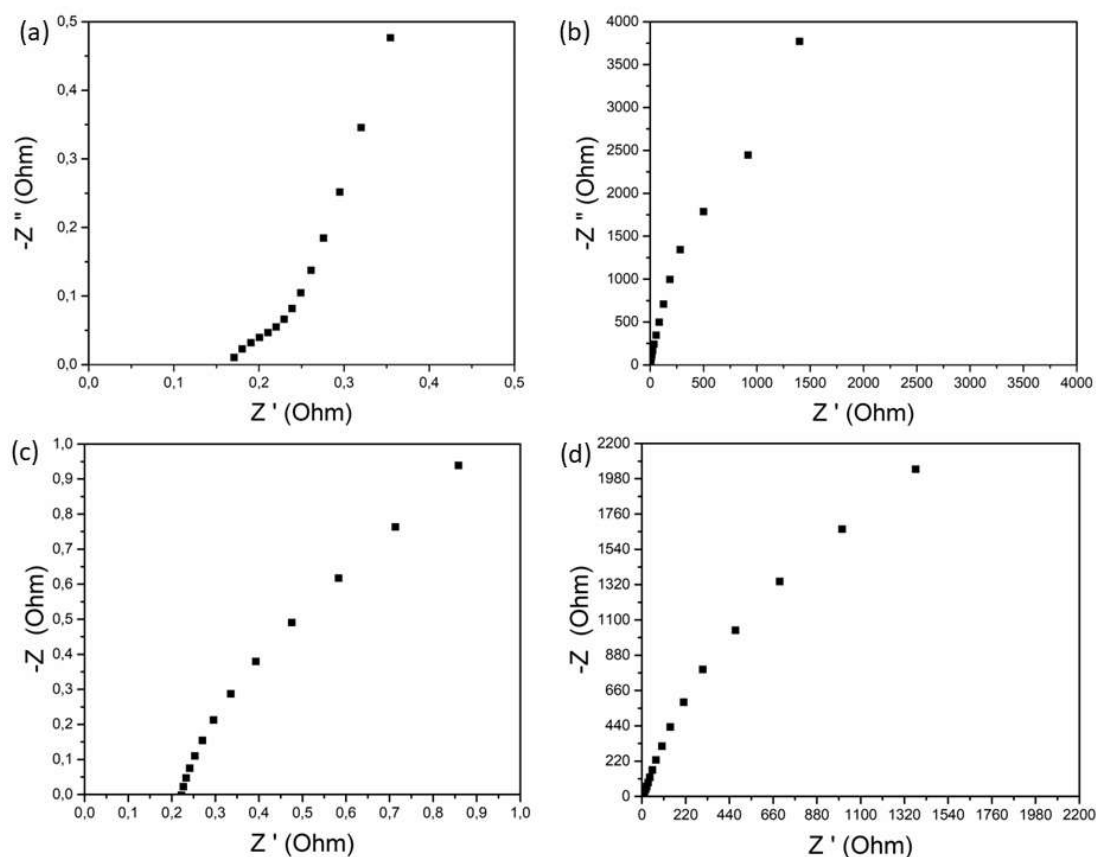


Figura 38. Diagramas de Nyquist do eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (a, b) e com o eletrólito polimérico gel PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (c, d). Diagramas a esquerda (b, d) representam a região de alta frequência e diagramas a direita (a, c) representam toda a faixa de frequência estudada.

O primeiro ponto do diagrama de Nyquist na figura acima, onde $-Z_{\text{imag}} = 0$, (**Figura 38 (a), (c)**) fornece o valor da resistência interna da célula também chamada de resistência em série equivalente (RSE) e este valor corresponde ao somatório entre a resistência iônica do eletrólito, a resistência intrínseca do material do eletrodo e a resistência de contato entre eletrodo e eletrólito [198]. A RSE é um parâmetro chave que influencia na taxa de carga e descarga do supercapacitor. O eletrodo composto Ce-UiO-66/MWCNT demonstra uma baixa resistência em série equivalente (RSE) quando comparado a outros sistemas encontrados na literatura que utilizaram eletrodos de MOFs com atividade redox [199], [200], [201], [202]. Os valores obtidos foram de 0,17 e 0,23 ohm para o eletrodo em contato com o eletrólito aquoso redox e polimérico gel, respectivamente, o que mostra uma excelente acessibilidade dos íons na estrutura do eletrodo e que a incorporação de MWCNT na MOF Ce-UiO-66 é uma estratégia

interessante para obter bons valores de condutividade, o que demonstra um eletrodo altamente poroso e alta molhabilidade. Em frequências intermediárias, observa-se para os dois sistemas estudados uma linha com inclinação próxima de 45° (impedância de Warburg) indicando a existência de processos difusionais dos íons do eletrólito nos sítios ativos do eletrodo composto devido a porosidade estrutural intrínseca desse material.

5.2.3 Carga e descarga galvanostática (CDG) do eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso redox ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) e polimérico gel redox (PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$)

Outra importante técnica eletroquímica empregada na caracterização de supercapacitores, é a carga e descarga galvanostática. Com ela é possível obter os parâmetros de capacitância específica, resistência em série equivalente e de eficiência coulômbica e de uma forma geral, mensurar o acúmulo de carga por um determinado par de eletrodo/eletrólito. Neste trabalho, o material a ser estudado está disposto em apenas um eletrodo, chamado de eletrodo de trabalho e este tipo de configuração é chamada de célula em três eletrodos. Este tipo de montagem é fundamental para se conhecer de forma mais aprofundada o comportamento eletroquímico dos materiais antes de sua aplicação num dispositivo real, sendo, dessa forma, uma excelente ferramenta investigativa. A **Figura 39** mostra os resultados da carga-descarga galvanostáticas do eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso e polimérico gel em diferentes densidades de corrente.

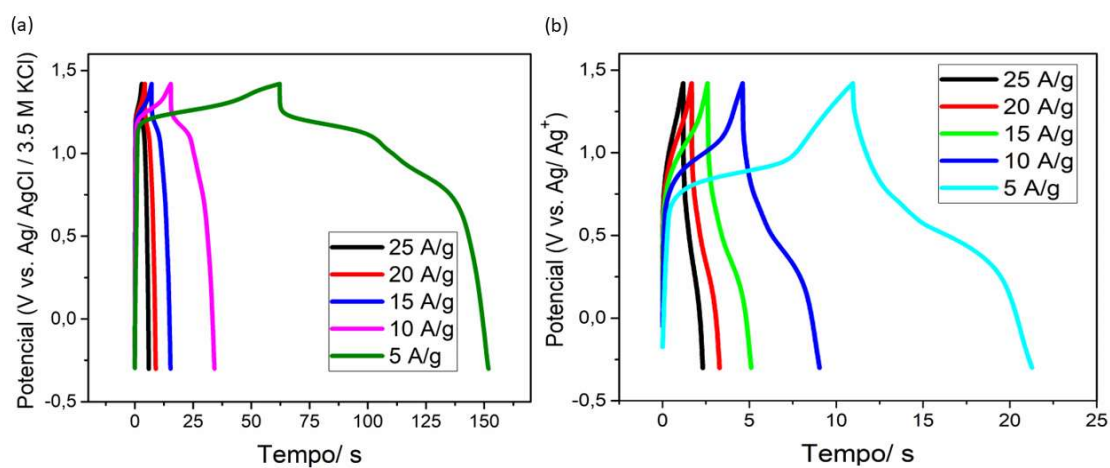
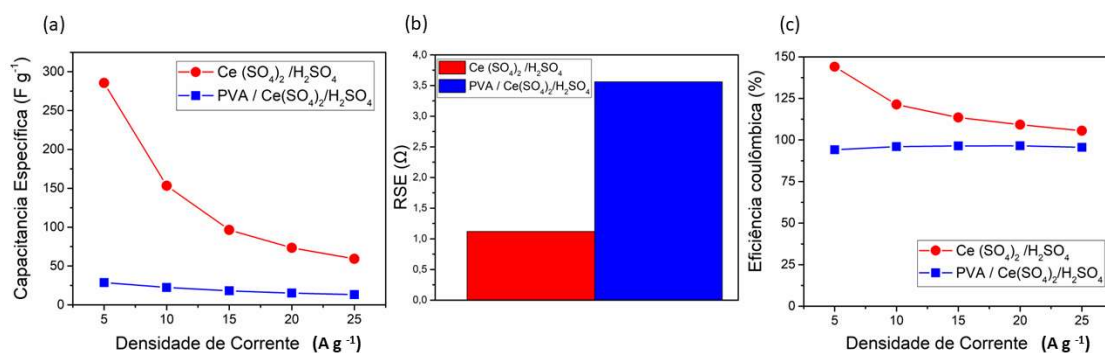


Figura 39. Curvas de carga e descarga galvanostáticas em diferentes densidades de corrente para o eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com eletrólito aquoso redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (a) e polimérico gel redox PVA/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (b).

Como pode ser evidenciado, as curvas não exibem uma forma típica de capacitor de dupla camada elétrica, uma vez que elas não apresentam uma resposta linear do potencial em função do tempo nas etapas de carga e descarga, devido à presença de um

platô correspondente a transferência de elétrons do par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. A célula que emprega eletrólito aquoso (**Figura 39(a)**) exibe esse platô na carga entre 1,18 e 1,42 V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/3,5\text{M KCl}$) e entre 1,24 e 0,72 V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/3,5\text{M KCl}$) na descarga. Para a célula que contém eletrólito polimérico gel (**Figura 39(b)**), esses platôs aparecem na carga entre 0,96 e 1,42 V (vs. Ag/Ag^+) e entre 0,80 e 0,34 V (vs. Ag/Ag^+) na descarga. Em todos os casos, nesses intervalos de potenciais predomina o processo faradaico oriundo da reação redox do par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ e corrobora com os potenciais formais encontrados nos voltamogramas. Além disso, as curvas também permitem inferir a partir dos tempos de descarga, a quantidade de carga armazenada pelos sistemas construídos. Quanto maior esse tempo, maior será a área sob as curvas de descarga e consequentemente maiores valores de capacitâncias serão obtidos. Nota-se também que os tempos de carga e descarga aumentam com a diminuição da densidade de corrente para os dois sistemas estudados.

A partir das curvas galvanostáticas, foram calculados os parâmetros eletroquímicos capacitância específica (C_{esp}), resistência em série equivalente (RSE) e eficiência coulômbica (ϵ) em função das correntes aplicadas, utilizando as equações 2, 5, e 7 (seção experimental 4.5.10). Esses resultados são mostrados nas **Figuras 40 (a-**



c).

Figura 40. Gráficos de (a) capacitância específica (C_{esp}) versus densidade de corrente, (b) resistência em série equivalente (RSE) e (c) eficiência coulômbica (ϵ) em função da densidade de corrente.

A partir da análise da **Figura 40(a)** nota-se que os valores de capacitância específica (C_{esp}) obtidos, a nível de eletrodo, encontram-se na faixa de $59,3 - 285,4 \text{ F g}^{-1}$ para o eletrólito aquoso e $13,3 - 28,7 \text{ F g}^{-1}$ para o eletrólito polimérico gel em todas as correntes avaliadas.

Comparando-se os valores de C_{esp} obtidos na maior densidade de corrente aplicada (25 A g^{-1}) em relação à menor (5 A g^{-1}) (análise da *rate capability*) nota-se uma queda de capacitância com o aumento da densidade de corrente para os dois sistemas estudados, pois em densidades de corrente mais baixas, os íons têm mais tempo para transferência de elétrons e formação da DCE na interface eletrodo/eletrólito do que em

uma densidade de corrente alta, ainda mais para um intervalo de densidade de corrente bastante intenso como o utilizado (5 a 25 A g⁻¹). Quando a densidade de corrente diminui 5 vezes, passando de 25 A g⁻¹ para 5 A g⁻¹ o sistema com o eletrólito aquoso mostra uma retenção de capacitância de 21% contra 46% do sistema com o eletrólito polimérico gel. Como o sistema com o eletrólito aquoso acumula mais carga faradaica, em elevadas densidades de corrente esses eventos são desfavorecidos, pois perde-se parte da capacidade de extrair elétrons dos processos faradaicos. Esse resultado encontrado também é condizente com dados da literatura [203], [204], [205].

A **Figura 40(b)** mostra os valores de RSE para os dois sistemas estudados. É possível perceber que os valores obtidos são relativamente baixos, quando comparados com dados da literatura de sistemas equivalentes, indicando assim baixa resistência dos componentes e de contato no sistema, mesmo para o eletrólito polimérico gel, que normalmente apresenta valores mais elevados devido a sua natureza sólida. Além disso, esses resultados de RSE corroboram com aqueles obtidos por impedância eletroquímica.

A eficiência coulômbica (ϵ) é um parâmetro utilizado para avaliar a eficiência de consumo de corrente e que está relacionado com a decomposição do eletrodo e/ou do eletrólito, autodescarga ou até mesmo presença de curtos-circuitos na célula. Esse parâmetro é obtido por meio da **equação 7** (seção experimental 4.5.10) [206]. As eficiências coulômbicas com percentuais acima de 94% encontradas em todas as células (**Figura 40 (c)**) indicam a capacidade de se trabalhar com uma ampla faixa de potencial de trabalho nas duas células em questão, mesmo estando esses valores fora da janela de estabilidade eletroquímica da água. Uma ampla faixa de potencial de trabalho tem um impacto direto nos valores de densidade de energia, favorecendo a obtenção de altos valores desse parâmetro.

5.3 Ciclabilidade do eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito aquoso redox e eletrólito polimérico gel

A ciclagem galvanostática de carga/descarga é um parâmetro eletroquímico utilizado para avaliar a vida útil dos dispositivos de armazenamento de energia, sobretudo para dispositivos contendo aditivos redox ela deve ser feita a fim de verificar a estabilidade dos compostos redox ao longo dos ciclos. Os SCs devem suportar um número elevado de ciclos, mantendo grande parte da capacitância específica e com elevadas eficiências coulômbicas. Assim, tanto a célula composta do eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT com eletrólito líquido quanto Ce-UiO-66/MWCNT com eletrólito polimérico gel foram submetidas a 10.000 ciclos de carga/descarga em uma densidade

de corrente de 15 A g^{-1} . A **Figura 41** mostra a variação da capacitância específica e da eficiência coulômbica em relação ao número de ciclos das duas células estudadas.

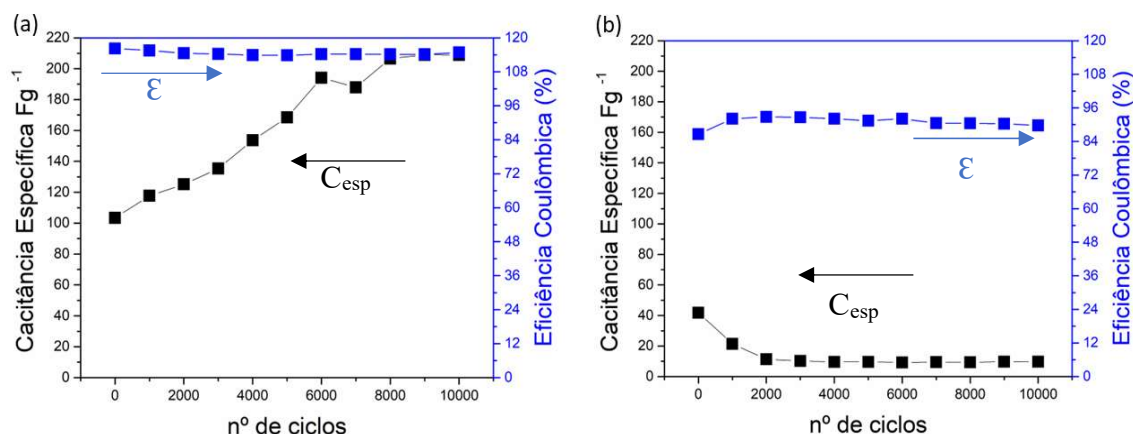


Figura 41. Desempenho cíclico da célula composta do eletrodo (a) Ce-UiO-66/MWCNT e eletrólito aquoso redox $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ e (b) Ce-UiO-66/MWCNT e eletrólito polimérico gel $\text{PVA}/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Analizando-se a **Figura 41(a)** nota-se um aumento da capacitância com o número de ciclos. Aproximadamente 201% da capacitância específica foi retida após 10.000 ciclos e isso indica que o material do eletrodo preparado exibe uma excelente estabilidade cíclica. Este resultado, apesar de pouco comum, já foi relatado na literatura e provavelmente se deve à ativação total do material do eletrodo Ce-UiO-66/MWCNT composto principalmente pela MOF. O processo de síntese e purificação das MOFs é complexo e muitas vezes alguns contaminantes em elevados estados de oxidação ficam adsorvidos nos sítios desse material devido a estrutura altamente porosa desse material. Durante o processo de ciclagem esses contaminantes são reduzidos, deixam os sítios ativos da MOF e se difundem para o *bulk* do eletrólito. Esse processo possibilita que mais íons de cério presentes no eletrólito se eletrosorvam nesses sítios, agora vazios, e troquem mais elétrons na interface eletrodo/eletrólito. Isso justifica o aumento da capacitância à medida que o dispositivo é ciclado. Este fenômeno é mais observado para eletrodos de óxidos de metais de transição, mas também já foi relatado para outros materiais, inclusive para MOFs [207], [208], [209], [210], [211]. No trabalho realizado Zhang e colaboradores (2015) a MOF de ZIF-67 foi usada como eletrodo de supercapacitor e apresentou um aumento de 105% na capacitância específica após 3.000 ciclos de carga e descarga. De acordo com os autores, esse aumento pode ser devido à ativação da estrutura porosa da ZIF-67 causada pelo processo cíclico de carga/descarga, fazendo com que a MOF fique em contato total com o eletrólito [210]. O processo de ativação favorece à inserção lenta do eletrólito na estrutura do material, aumentando assim a difusão de íons para regiões com maior número de sítios ativos no material do eletrodo [207], [208], [209], [210], [211].

No que diz respeito a aplicações práticas, um material de eletrodo deve exibir eficiências coulômbicas (ε) consideravelmente altas [212]. A célula analisada na **Figura**

41(a) exibiu ϵ maior que 100% indicando que pode ter ocorrido alguma reação parasitária na célula levando à adição de mais cargas elétricas durante o processo de descarga em relação à carga, provavelmente devido a presença de contaminantes da síntese adsorvidos nos sítios do material. De qualquer modo, os valores de eficiência coulômbica se mantiveram estáveis em 114% ao longo de todos os 10.000 ciclos revelando uma excelente estabilidade do nanocompósito Ce-UiO-66/MWCNT para aplicação em supercapacitores de alto desempenho [213].

A literatura científica apresenta um número muito reduzido de trabalhos envolvendo MOFs de Ce como eletrodos de supercapacitores, tornando difícil a comparação dos dados deste trabalho. Em um estudo recente publicado em 2020 a MOF de Ce-UiO-66 foi crescida sobre folhas de níquel e usada como material de eletrodo. Uma solução mista de 0,3 M de ferricianeto de potássio (K_3FeCN_6) e 0,3 M de ferrocianeto de potássio K_4FeCN_6 foi utilizada como eletrólito. Foram relatados valores de capacitância específica de 6,9 e 2,5 $F\ cm^{-2}$ para densidades de corrente de 20 e 80 $mA\ cm^{-2}$, respectivamente. Após 10.000 ciclos de carga e descarga, foi obtida uma retenção de capacitância de 95% e a eficiência coulômbica se manteve acima de 98% [160]. Outras publicações sem o uso da MOF de Ce-UiO-66, mas empregando o eletrólito de sulfato de cério como aditivo redox relatam valores de capacitância específica de 408 $F\ g^{-1}$ empregando eletrodo de carvão ativado [86], [88], [92], [214].

A **Figura 41(b)** mostra a variação da capacitância específica e da eficiência coulômbica com relação ao número de ciclos para nanocompósito com eletrólito polimérico gel. Ao final dos 10.000 ciclos o sistema apresentou eficiência coulômbica de 91% e uma C_{esp} de 13,80 $F\ g^{-1}$, que representa uma retenção de capacitância de 23%.

Nota-se que esse desempenho eletroquímico é inferior quando comparado ao eletrólito aquoso. Isso pode ser explicado devido há várias razões: (i) a estrutura em gel do PVA/Ce(SO₄)₂/H₂SO₄, tende a restringir a mobilidade iônica, o que limita a capacidade de armazenamento de carga e resulta em uma resistência iônica mais elevada, que aumenta a perda de energia durante o transporte de íons [215]; (ii) as interfaces sólido-líquido em um eletrólito polimérico podem ser menos eficientes na transferência de cargas, diminuindo a capacitância efetiva do sistema [216]; (iii) com uma condutividade iônica geralmente mais baixa do que os eletrólitos líquidos, os eletrólitos poliméricos em gel também contribuem para uma eficiência coulômbica mais reduzida, resultando em perdas de energia durante os processos de carga e descarga [217]. Mesmo com menores valores dessas propriedades, esse sistema ainda opera com eficiência coulômbica (ϵ) superior a 90%, o que é bastante favorável para se garantir uma longa ciclabilidade.

5.4 Supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido

Nessa seção será abordado o desempenho eletroquímico do supercapacitor assimétrico híbrido (SCH) no estado sólido que foi produzido a partir dos eletrodos e

eletrólitos estudados (em 3 eletrodos) nas seções anteriores. Esse SC foi produzido utilizando dois eletrólitos poliméricos em gel, um deles contendo o aditivo redox e o outro não. O primeiro (PVA/Ce(SO₄)₂/H₂SO₄) foi utilizado como católito, ou seja, foi depositado sobre o eletrodo positivo de Ce-UiO-66/MWCNT e o segundo (PVA/H₂SO₄) foi usado como ânólito, depositado sobre o eletrodo negativo de Ce-UiO-66/r-GO. A **Figura 24** (seção 4.4.1) mostra um desenho esquemático da célula eletroquímica produzida e aqui designada da seguinte como Ce-UiO-66/r-GO (-) / PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+), em que os símbolos (-) e (+) são atribuídos aos eletrodos negativos e positivos na célula, respectivamente. Assim, nota-se, que esse SC é composto por um bieletrolito contendo católito e ânólito, com e sem espécies redox, respectivamente. Com base nos estudo exploratórios em célula de 3 eletrodos (seção 5.2) foram realizadas medidas de voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cronopotenciometria cíclica (CDG) da célula completa do dispositivo, ou seja, do supercapacitor Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente utilizando o potenciostato/galvanostato *Biologic VMP3* (EUA).

5.4.1 Voltametria cíclica do supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido

A **Figura 42** mostra os voltamogramas cíclicos do supercapacitor híbrido em diferentes velocidades de varredura (5 a 100 mV s⁻¹).

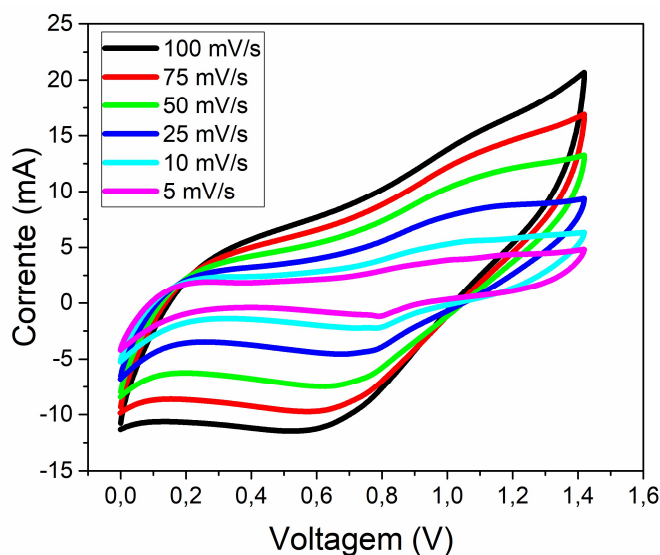


Figura 42. Curvas de voltametria cíclica do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+).

Os voltamogramas do SCH sólido mostram um comportamento híbrido caracterizado pelo formato retangular, típico de dupla camada elétrica, e pelas correntes de pico anódicas e catódicas, características dos processos de oxidação e redução da espécie redox (Ce). Nos voltamogramas de supercapacitores, as voltagens nas quais aparecem as correntes de pico, características dos processos redox, correspondem à combinação dos processos que ocorrem em cada uma das semi-células (anódica e

catódica). Sendo assim, não é possível a obtenção direta dos potenciais, característicos das espécies redox, como feito nas medidas de três eletrodos. Ao analisar a **Figura 42** nota-se que com o aumento da velocidade de varredura há uma maior separação dos picos catódicos e anódicos, bem como aumento da inclinação dos voltamogramas. Isso pode ser atribuído à natureza do processo eletroquímico ser *quase reversível* e do aumento de resistência no dispositivo [218]. Dispositivos compostos por bieletrolito são bastante complexos, além das interfaces entre eletrodo e eletrólito, comuns a todos os supercapacitores, a interface entre os eletrólitos influencia diretamente na resistência do dispositivo e consequentemente, nas propriedades eletroquímicas do dispositivo [219].

Nota-se na **Figura 42** um valor de corrente (mA) mais elevado no SCH em relação ao eletrodo inicial Ce-UiO-66/MWCNT em contato com o eletrólito PVA/Ce(SO₄)₂/H₂SO₄ (**seção 5.2.1**). No supercapacitor híbrido há uma combinação sinérgica de vantagens individuais da MOF de Ce-UiO-66, dos MWCNTs e do r-GO. Essas duas nanoestruturas de carbono utilizadas são materiais condutores bem estabelecidos, que dispostos de forma aleatória com os cristais de MOF, possibilitam a formação de um circuito de transporte de elétrons, conectando os cristais de MOF inicialmente isolados, favorecendo assim as trocas de elétrons com a espécie redox de Ce. Ligado a isso, a estrutura porosa da Ce-UiO-66 facilita o transporte de íons através de difusão das espécies em seus canais porosos.

5.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) do supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido

A **Figura 43** mostra o diagrama de Nyquist para o supercapacitor híbrido.

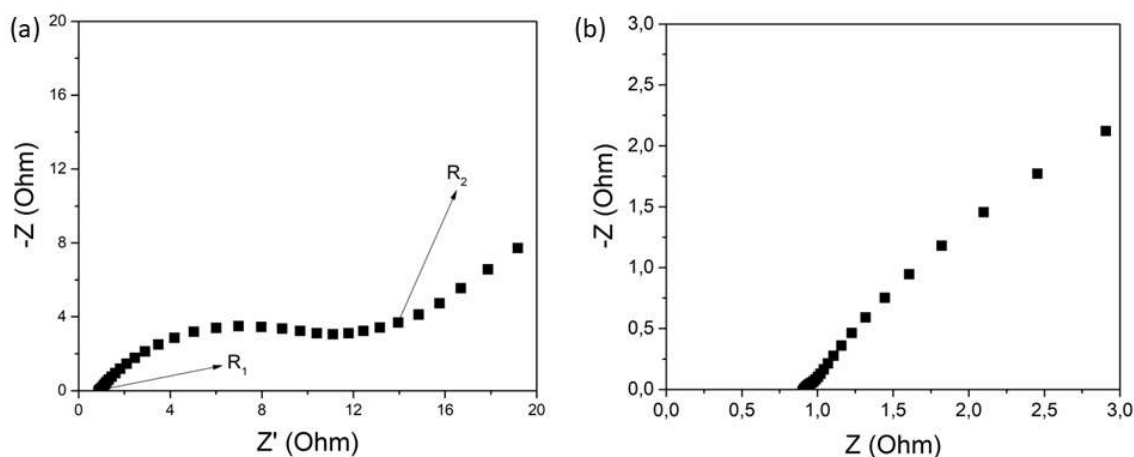


Figura 43. Diagrama de Nyquist para o SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+).

É possível observar na **Figura 43(a)** que o Diagrama de Nyquist seguiu um padrão esperado para um supercapacitor com alguns desvios da idealidade podendo ser causados pela heterogeneidade da superfície dos eletrodos e pelo fato do eletrólito apresentar atividade redox, o que gera novos fenômenos capacitivos e resistivos

diferentes dos associados à formação da dupla camada elétrica [220]. Na região de alta frequência há o aparecimento de um semicírculo resistivo. A primeira resistência (R_1) no início desse semicírculo é atribuída ao eletrólito enquanto o segundo valor (R_2) no final do semicírculo é atribuído à resistência do eletrodo e do contato com o coletor de corrente. O diâmetro do semicírculo (R_2-R_1) representa a resistência em série equivalente (ESR) da célula. Seu valor em torno de 14 ohm é maior do que a de supercapacitores convencionais que usam eletrólitos líquidos (aquosos e orgânicos) mas inferior, ou pelo menos da mesma ordem de grandeza de células no estado sólido baseadas em nanotubos de carbono e eletrólitos em gel [68]. Em regiões de frequências intermediárias do diagrama, observa-se uma reta com inclinação próxima de 45° em relação ao eixo real denominada de impedância de Warburg. Nessa região ocorre a transição entre eventos resistivos e capacitivos e muitos dos eventos moleculares que ocorrem nos poros dos eletrodos passam a ter o tempo de relaxação compatível com a frequência analisada [220]. Nas regiões de baixa frequência, também denominada região capacitiva, o SCH manifesta sua capacidade de acúmulo de carga. O ângulo entre a linha vertical do diagrama e o eixo real é menor do que 90° , devido aos fenômenos explicitados anteriormente, principalmente aqueles relacionados aos processos redox do eletrólito e a heterogeneidade dos eletrodos.

5.4.3 Carga e descarga galvanostática (CDG) do supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido

Para avaliar o desempenho dos supercapacitores, de modo mais abrangente, existe a necessidade de conhecer a resposta deles em diferentes densidades de corrente, além de verificar a vida útil de operação dos mesmos. Assim, foi realizado o experimento de carga e descarga galvanostática em relação a variação da densidade de corrente (5 A g^{-1} a 25 A g^{-1}), procurando-se avaliar o comportamento do SC em função da corrente aplicada (*rate capability*). As curvas de CDG com relação a densidade de corrente aplicada são apresentadas na **Figura 44**.

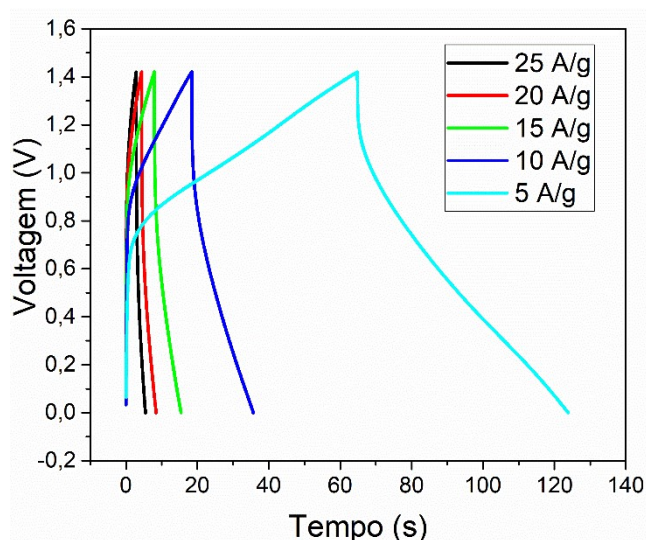


Figura 44. Curvas de carga e descarga do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+) em várias densidades de corrente.

Para um capacitor ideal, a curva de CDG deve apresentar um formato triangular e simétrico, com 100% de eficiência coulômbica (ϵ). Uma vez o dispositivo aqui desenvolvido é um supercapacitor híbrido as distorções obtidas nas curvas são justificadas pelos processos redox que ocorrem nos eletrodos. Os potenciais dos eletrodos positivo e negativo foram medidos simultaneamente à voltagem da célula (configuração 2-3) em todas as densidades de corrente, como pode ser observado na **Figura 45**.

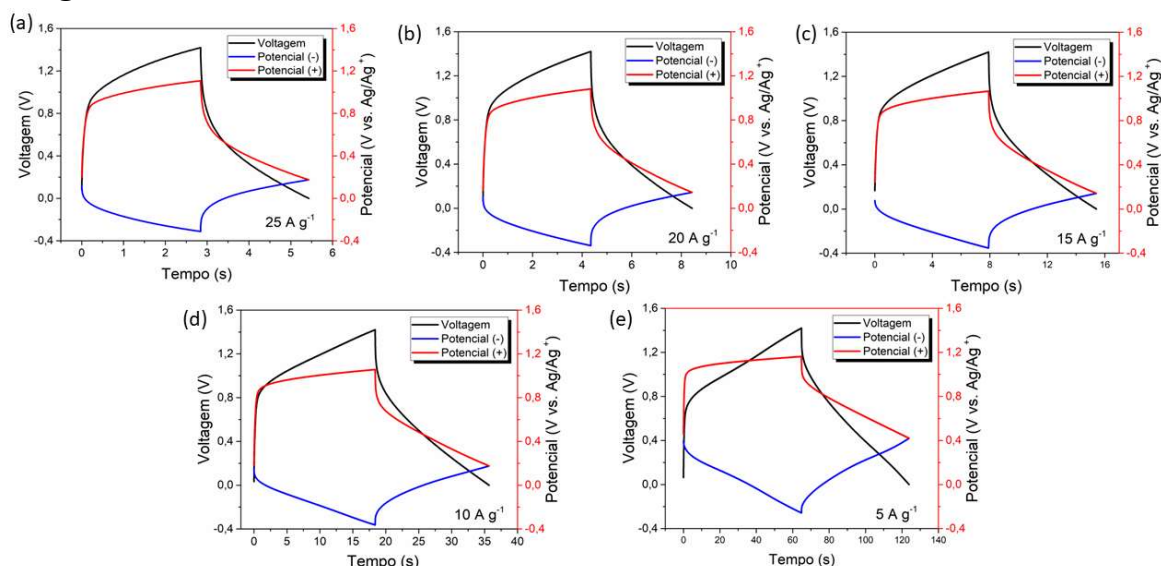


Figura 45. Curvas de carga e descarga em configuração 2-3 do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+).

As curvas obtidas em configuração 2-3 (**Figura 45**) para o SC híbrido revelam facilmente suas diferenças fundamentais com relação ao SC comum. O eletrodo positivo

opera com os processos faradáicos identificados por patamares ocorrendo nas mesmas voltagens em que aparecem os picos redox nas voltametrias de 3 eletrodos. Já o eletrodo negativo apresenta um comportamento capacitivo com perfil triangular típico dos SCs convencionais. O critério empregado para a escolha da voltagem máxima para esse dispositivo foi a eficiência coulômbica que deve ser superior a 90% em todas as densidades de corrente avaliadas. A **Tabela 3** apresenta os parâmetros eletroquímicos calculados separadamente de acordo com as medidas dos potenciais dos eletrodos positivo e negativo, medidos simultaneamente à voltagem da célula, nas cinco densidades de corrente estudadas. As equações para os cálculos utilizados na célula completa (x_{cell}) foram apresentadas na **seção 4.5.10**.

Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos calculados para o (SCH) sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+).

<i>Dens. corrente</i> <i>/ A g⁻¹</i>	<i>C_{esp} célula</i> <i>/ F g⁻¹</i>	<i>C_{esp+} positivo</i> <i>/ F g⁻¹</i>	<i>C_{esp-} negativo</i> <i>/ F g⁻¹</i>	<i>RSE</i> <i>/ Ω</i>	<i>Dens. E.</i> <i>/ W h kg⁻¹</i>	<i>Dens. P.</i> <i>/ W kg⁻¹</i>	<i>ε</i> <i>/ %</i>
5	152,1	518,3	724,5	1,9	41,8	2549	91,1
10	76,0	226,7	451,4	1,9	20,5	4272	94,0
15	45,9	131,5	290,9	1,9	12,0	5787	94,8
20	31,9	90,4	207,9	1,9	8,2	7226	94,0
25	24,5	68,5	164,1	1,8	6,2	8566	91,0

O dispositivo exibiu valores de capacitância de célula variando de 152,1 F g⁻¹ a 5 A g⁻¹ até 24,5 F g⁻¹ a 25 A g⁻¹ (**Figura 46**). Comparando com supercapacitores que não operam por meio de mecanismos redox e que não utilizam eletrodos a base de MOFs, essa *rate capability* é consideravelmente menor devido às limitações cinéticas de transferência de elétrons observadas nesses dispositivos [203], [218]. Os valores de eficiência coulômbica próximos a 90% na **Figura 46** indicam que o supercapacitor é capaz de conservar a carga armazenada de forma eficiente durante os ciclos de carga e descarga [206]. Observa-se que os valores de (ε) variam de 91,1 a 5 A g⁻¹ até 90,9 % a 25 A g⁻¹, mostrando que o estado sólido do eletrólito não prejudica a eficiência coulômbica do dispositivo [100], [102], [221], [222].

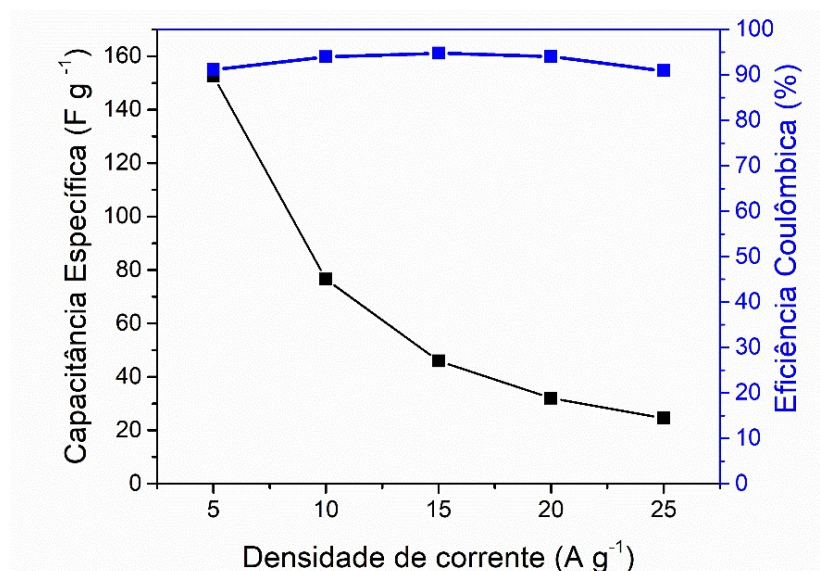


Figura 46. Gráficos de eficiência coulômbica e *rate capability* para o SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+).

As capacitâncias do eletrodo positivo, em contato com o eletrólito de Ce-PVA/H₂SO₄, nas mesmas densidades de corrente de célula, variaram de 518,3 até 68,5 $F g^{-1}$. O eletrodo negativo, em contato com eletrólito de PVA/H₂SO₄, teve capacitâncias que variaram de 724,5 $F g^{-1}$ até 164,1 $F g^{-1}$. A resistência em série equivalente do sistema, medida por meio da queda ôhmica (a queda súbita no potencial no início da descarga) manteve-se praticamente constante ($\sim 1,9 \Omega$) ao longo de todo o intervalo de corrente avaliado. A resistência apresentada pelo sistema foi relativamente baixa, apesar do dispositivo ser constituído por um eletrólito sólido, que normalmente, apresenta valores tradicionalmente mais elevados devido a menor mobilidade das espécies iônicas em uma matriz polimérica[68]. Apesar disso, os eletrólitos sólidos oferecem vantagens em relação aos líquidos, como a ausência de vazamentos e a possibilidade de miniaturização. Eles ainda permitem a construção de células totalmente no estado sólido com atividade redox, como é o caso da célula desenvolvida neste trabalho [68], [95], [214], [223].

A **Figura 47** apresenta o diagrama de Ragone do SCH sólido com relação as diferentes densidades de corrente avaliadas.

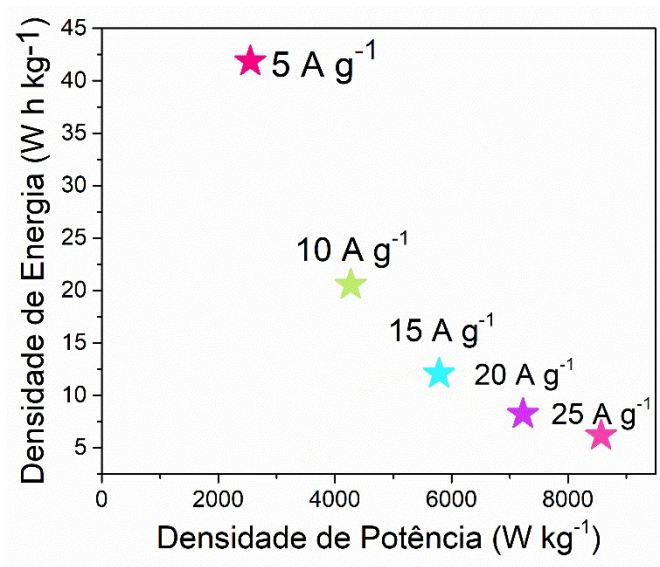


Figura 47. Diagrama de Ragone do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+).

Observando os pontos nos eixos de densidade de energia e densidade de potência, é possível notar que a densidade de energia diminuiu de $41,8\ W\ h\ kg^{-1}$ para $6,2\ W\ h\ kg^{-1}$ quando a densidade de corrente aumentou de $5\ A\ g^{-1}$ para $25\ A\ g^{-1}$, indicando uma redução na capacidade de armazenamento de energia com uma taxa de corrente mais alta. Entretanto, a densidade de potência aumentou de $2549\ W\ kg^{-1}$ para $8566\ W\ kg^{-1}$, o que sugere uma capacidade de fornecer energia mais rapidamente e uma capacidade de resposta mais eficiente a altas taxas de corrente.

No diagrama de Ragone, a área sob a curva é indicativa da energia total armazenada, sendo que um dispositivo ideal teria tanto alta densidade de energia quanto alta densidade de potência. O SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+) demonstra um comprometimento entre a densidade de energia e a densidade de potência ao longo de diferentes densidades de corrente. Dessa forma, o dispositivo exibe uma capacidade notável para fornecer energia rapidamente em altas taxas de corrente, embora isso vem acompanhado de uma redução na sua capacidade de armazenamento de energia.

A densidade de energia máxima do dispositivo no estado sólido atingiu o valor de $41,8\ W\ h\ kg^{-1}$, a $5\ A\ g^{-1}$, que é menor que outros dispositivos à base de Ce em meio aquoso [154], [155], [160]. Isso pode ser explicado devido ao mecanismo de difusão dos íons nos eletrólitos poliméricos géis serem mais lentos do que nos eletrólitos em meio aquoso, o que pode impactar a capacidade de armazenamento de energia e, consequentemente, a densidade de energia. [197]. Deve-se destacar que até o presente momento, até onde sabemos, este trabalho é o primeiro que descreve o desenvolvimento de um supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido utilizando um eletrodo baseado em uma MOF de Ce e eletrólito polimérico gel.

A capacidade de aumentar significativamente a densidade de potência à medida que a densidade de corrente aumenta demonstra a habilidade do supercapacitor de fornecer energia a taxas mais altas quando submetido a uma demanda mais intensa de corrente [224]. Os valores de densidade de potência do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+) variam de 2549 W kg⁻¹ a 5 A g⁻¹ atingindo o valor máximo de 8566 W kg⁻¹ a 25 A g⁻¹, esses dados, sugerem um supercapacitor com boa capacidade de resposta dinâmica, adaptabilidade a diferentes níveis de corrente e capacidade de fornecer energia rapidamente em demandas mais intensas, mantendo sua eficiência mesmo em condições de operação mais exigentes [96], [155]. Esses são aspectos valiosos para aplicações que exigem picos de energia e resposta rápida [9], [10].

5.5 Ciclagem galvanostática do supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido

Os supercapacitores são dispositivos conhecidos por sua alta ciclabilidade, isto é, eles podem ser carregados e descarregados centenas de vezes. Tendo em vista esta premissa, o SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+) foi submetido a 10.000 ciclos de carga/descarga em uma densidade de corrente fixa de 15 A g⁻¹. Ao submeter o dispositivo a repetidos ciclos de carga e descarga, é possível verificar se há degradação ou alterações significativas em suas propriedades ao longo do tempo. Isso é essencial para entender como o dispositivo se comporta e mantém suas características em condições reais de operação. A **Figura 48** mostra a variação da capacitância específica e da eficiência coulômbica do SCH sólido ao longo da ciclagem.

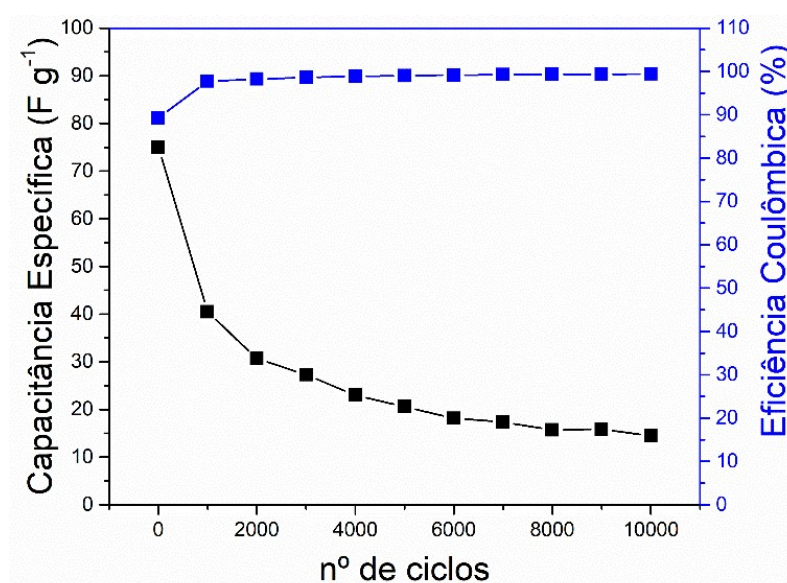


Figura 48. Desempenho cíclico do SCH sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+).

A **Tabela 4** apresenta os parâmetros calculados de desempenho cíclico do supercapacitor de acordo com as medidas dos potenciais dos eletrodos positivo e negativo que foram registrados simultaneamente em relação a voltagem da célula, na densidade de corrente de 15 A g⁻¹.

Tabela 4. Parâmetros de desempenho cíclico calculados para o (SCH) sólido Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+).

<i>n° de ciclos</i>	<i>C_{esp} célula (F g⁻¹)</i>	<i>C_{esp} positivo (F g⁻¹)</i>	<i>C_{esp} negativo (F g⁻¹)</i>	<i>RSE (Ω)</i>	<i>Dens. E. (W h kg⁻¹)</i>	<i>Dens. P. (W kg⁻¹)</i>	<i>ε (%)</i>
1	75,0	242,7	384,1	2,08	19,5	6409	89,29
1000	40,5	121,8	222,6	2,01	10,5	7402	97,74
2000	30,7	87,6	185,0	2,05	8,0	7729	98,25
3000	27,3	76,3	168,0	2,06	7,1	8004	98,60
4000	23,0	62,6	150,1	2,08	6,0	8098	98,90
5000	20,6	54,9	140,1	2,09	5,3	8145	99,02
6000	18,1	47,5	129,1	2,11	4,7	8202	99,18
7000	17,4	44,9	128,4	2,17	4,5	8228	99,25
8000	15,7	40,0	120,7	2,20	4,1	8253	99,36
9000	15,9	40,5	121,2	2,19	4,1	8237	99,35
10000	14,5	36,5	114,4	2,20	3,7	8261	99,42

Durante os primeiros ciclos de carga e descarga, uma capacitância específica de 75,0 F g⁻¹ é alcançada em uma densidade de corrente de 15 A g⁻¹. Ao longo dos ciclos seguintes, observa-se uma redução na capacitância específica do supercapacitor. Essa diminuição pode ser relacionada a uma variedade de fatores, como por exemplo, a degradação de algum dos materiais constituintes do dispositivo. Estes fatores combinados contribuem para uma perda gradual das propriedades e desempenho do dispositivo ao longo do tempo [225].

Ao longo de 10.000 ciclos, o dispositivo apresentou uma retenção de capacitância de 21%. Durante todo o processo, a resistência em série equivalente (RSE) manteve-se praticamente constante em torno de 2,1 ohm, demonstrando estabilidade do dispositivo. Adicionalmente, a eficiência coulômbica permaneceu consistentemente acima de 95% ao longo de toda a ciclagem, indicando a excelente reversibilidade dos processos redox do sistema [226].

Yang e colaboradores em 2020 reportaram resultados semelhantes no seu estudo da ciclabilidade de eletrodos Ce-UiO-66/TNF, usando o par Fe(CN)₆^{3-/4-} como eletrólito redox [160]. A explicação para a perda de capacitância durante os ciclos concentra-se,

principalmente, no menor coeficiente de difusão do Ce-UiO-66/TNF, conforme discutido no referido estudo. Em relação a eficiência coulômbica, ao longo de 10.000 ciclos de carga-descarga, está manteve-se consistentemente acima de 98%, indicando a excelente reversibilidade dos processos redox presentes no sistema, conforme evidenciado pelos dados do artigo. Esse comportamento sugere a possibilidade de que o material utilizado como eletrodo de supercapacitor possa oferecer capacitâncias superiores aos valores testados, conforme inferido a partir das conclusões do estudo [160].

Os parâmetros eletroquímicos presentes na **Tabela 4** evidenciam que o supercapacitor sólido (SCH) Ce-UiO-66/r-GO (-) | PVA/H₂SO₄ | Ce-PVA/H₂SO₄ | Ce-UiO-66/MWCNT (+) possui notáveis propriedades capacitivas, destacando-se pela capacitância específica satisfatória, longa vida útil e desempenho consistente em termos de cargas e descargas sob correntes elevadas. Para a avaliação comparativa, este estudo foi contrastado com pesquisas anteriores envolvendo o Ce-MOF conduzidas por Ghost et al. (2019) e Ramachandran et al. (2018) [154], [155]. Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram um desempenho similar, em comparação com esses trabalhos anteriores, o que pode ser atribuído às propriedades redox do eletrólito polimérico gel, à elevada área superficial específica da MOF de Ce-UiO-66, à natureza porosa dos materiais de carbonáceos (MWCNT e r-GO) e sinergia desses materiais quando empregados de forma combinada.

De maneira mais detalhada, o primeiro destaque recai sobre a propriedade redox do par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺ no eletrólito que apresenta elevado sobrepotencial uma taxa de transferência significativa e consistente, evidenciando a capacidade do eletrólito em armazenar energia rapidamente, além de demonstrar um processo de reação altamente reversível [86], [88]. Essas propriedades especiais foram cruciais para a estabilidade cíclica e a alta. Em segundo lugar, destaca-se a elevada área superficial do material Ce-UiO-66. Apesar da presença de vários íons redox no eletrólito, apenas os íons na superfície do eletrodo podem contribuir efetivamente para o armazenamento de energia [227]. A considerável área superficial (974 m²g⁻¹) do Ce-UiO-66 proporciona amplo espaço para o armazenamento, difusão, penetração e reação do eletrólito, conferindo ao sistema de eletrodos uma significativa capacitância específica e um desempenho notável em ciclos de carga-descarga com correntes elevadas [160]. Por fim, é relevante ressaltar a característica porosa dos materiais carbonáceos (MWCNT e r-GO). Uma vez que aspectos morfológicos como tunelamento (MWCNT) e empacotamento (r-GO) têm um impacto positivo nesse armazenamento [228]. Essas particularidades permitiram, não apenas que a contribuição elevada na capacitância do dispositivo, mas também impulsionou a reação na superfície do eletrodo a base de Ce-UiO-66.

A maior densidade de energia e densidade de potência pode ser alcançada em 15 A g⁻¹ foi 19, 5 W h kg⁻¹ e 8261 W kg⁻¹, respectivamente. Esses resultados sugerem que os eletrodos são capazes de manter um comportamento eletroquímico estável e confiável, o que é fundamental para aplicações que requerem alta estabilidade e

desempenho prolongado. Deve-se destacar também que, embora as propriedades da célula tenham sido notáveis, a degradação (devido às reações entre o eletrólito e o eletrodo) sob ciclagem foram altas. Portanto, abordagens que tornem mais resistente ou menos suscetível os materiais de eletrodo como a escolha de materiais mais estáveis ou menos reativos com o eletrólito, como polianilina ou óxidos metálicos; realização de tratamentos na superfície do eletrodo para alterar sua estrutura ou composição como utilização de nanocompósitos ou materiais híbridos.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho, foi desenvolvido um supercapacitor assimétrico híbrido no estado sólido constituído de um anólito (PVA/H₂SO₄) e um católito com atividade redox (PVA/Ce(SO₄)₂/H₂SO₄) e eletrodos compósitos formado pela MOF de Ce-UiO-66 e nanomateriais de carbono (MWCNT, r-GO).

A síntese da MOF de Ce-UiO-66 foi realizada com sucesso, e teve sua estrutura confirmada pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho e pela espectroscopia Raman. A combinação das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET) permitiu uma análise abrangente da morfologia superficial e da estrutura interna dos eletrodos de Ce-UiO-66/MWCNT e Ce-UiO-66/r-GO, fornecendo informações cruciais sobre sua integridade estrutural e distribuição de componentes, contribuindo para entender melhor as propriedades e o desempenho desses eletrodos.

O eletrodo compósito de Ce-UiO-66/MWCNT foi explorado com eletrólitos na forma aquosa e polimérica gel visando à aplicação direta desses materiais na preparação de supercapacitores. O eletrodo de Ce-UiO-66/MWCNT mostrou-se bastante estável e uma ampla janela de potencial de operação foi obtida neste sistema em estudo (-0,30 a +1,42 V). Além disso, o eletrodo apresentou uma baixa RSE tanto em contato com o eletrólito aquoso redox ($\sim 1 \Omega$) quanto na forma polimérica gel ($\sim 3 \Omega$). A célula eletroquímica apresentou uma C_{esp} de até 285,4 F g⁻¹ (eletrólito aquoso redox) e 28,7 F g⁻¹ (eletrólito polimérico gel), ambos na densidade de corrente 5 A g⁻¹. Foram obtidas eficiências coulômbicas com percentuais acima de 94%, indicando a capacidade das duas células de trabalhar com uma ampla faixa de potencial de trabalho e uma boa reversibilidade das reações redox. Esta célula apresentou um desempenho em ciclabilidade com retenção de capacitância de 201 % após 10.000 ciclos de carga e descarga medidos na densidade de corrente 15 A g⁻¹, além de manter a eficiência coulômbica estável em 114% após os mesmos 10.000 ciclos.

O eletrólito na forma polimérica gel (PVA/Ce(SO₄)₂/H₂SO₄) em conjunto com o nanocompósito Ce-UiO-66/MWCNT, também exibiu bons valores capacitância e de eficiência coulômbica e pode ser empregado no preparo de células miniaturizáveis, no estado sólido.

O desempenho eletroquímico dos eletrólitos Ce(SO₄)₂/H₂SO₄ e PVA/Ce(SO₄)₂/H₂SO₄ foram atestados pelas técnicas de voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e carga e descarga galvanostática em três eletrodos. Os materiais de eletrodo e eletrólito foram empregados para o preparo de um supercapacitor assimétrico híbrido (SCH) no estado sólido, constituído por: PVA/H₂SO₄ como anólito, PVA/Ce(SO₄)₂/H₂SO₄ como católito redox, Ce-UiO-66/MWCNT como eletrodo positivo e Ce-UiO-66/r-GO como eletrodo negativo.

O SCH sólido construído apresentou uma capacitância significativa de 152,1 F g⁻¹ em uma ampla faixa de potencial de -0,30 a +1,42 V, operando a uma densidade de corrente de 5 A g⁻¹. O dispositivo de estado sólido alcançou uma densidade de energia

máxima de $41,8 \text{ W h kg}^{-1}$ a 5 A g^{-1} , enquanto sua densidade de potência atingiu um valor notável de 8566 W kg^{-1} a 25 A g^{-1} . Esses números refletem a capacidade do supercapacitor em armazenar e liberar energia de maneira rápida e eficiente. Além disso, é importante mencionar as altas eficiências coulômbicas alcançadas ($\sim 94\%$), enfatizando a capacidade do dispositivo em manter uma elevada taxa de transferência de carga, fundamental para sua aplicabilidade em sistemas de armazenamento de energia.

É importante mencionar também, que a abordagem experimental utilizada neste trabalho é inovadora, uma vez que propõem a utilização de uma MOF com centro metálico redox para o preparo de eletrodos para supercapacitores. Além disso, o supercapacitor aqui desenvolvido opera em estado sólido, sendo o primeiro a utilizar um eletrólito polimérico em gel à base de cério, conforme conhecimento disponível. Essa característica única abre caminho para novas possibilidades de aplicação e desenvolvimento na área de armazenamento de energia, fornecendo um ponto de partida promissor para pesquisas futuras visando otimizar e aprimorar ainda mais este tipo de dispositivo.

Os resultados apresentados revelam o potencial deste supercapacitor para uma ampla gama de aplicações, desde eletrônicos portáteis até sistemas de armazenamento de energia em larga escala.

No contexto das futuras pesquisas, nossa ênfase estará na otimização do desempenho do supercapacitor por meio de refinamentos na composição e na estrutura dos materiais, utilizando técnicas de fabricação avançadas. O objetivo principal será garantir maior durabilidade e estabilidade ao longo de ciclos de carga e descarga prolongados. Paralelamente, buscaremos integrar o dispositivo em sistemas eletroquímicos mais complexos e explorar novos materiais e arquiteturas para maximizar sua eficiência. Essas investigações têm o potencial de impulsionar significativamente o campo de armazenamento de energia, contribuindo para avanços em tecnologias mais eficientes e sustentáveis. Além disso, reconhecemos a importância de um estudo detalhado da caracterização e ciclagem do contra eletrodo Ce-UiO-66/r-GO em contato com o anólito PVA/H₂SO₄, visando compreender seus comportamentos e interações fundamentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1] “Pacto Global.” Accessed: May 31, 2023. [Online]. Available: <https://www.pactoglobal.org.br/ods>
- [2] “Atlas2021_PT_2022_02_04”.
- [3] “COP27 - Home.” Accessed: Jan. 30, 2023. [Online]. Available: <https://cop27.eg/#/>
- [4] “Acordo de Paris sobre o Clima | As Nações Unidas no Brasil.” Accessed: Jan. 30, 2023. [Online]. Available: <https://brasil.un.org/pt-br/node/88191>
- [5] “Top Emitters | Total including LUCF | Greenhouse Gas (GHG) Emissions | Climate Watch.” Accessed: Jan. 30, 2023. [Online]. Available: https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?end_year=2019®ions=TOP&start_year=1990
- [6] “2045- Brasil Construindo uma potencia ambiental”.
- [7] “COP 27 - Apesar do pouco avanço global, Brasil renasce em esperança - INESC.” Accessed: Jan. 30, 2023. [Online]. Available: https://www.inesc.org.br/cop-27-apesar-do-pouco-avanco-global-brasil-renasce-em-esperanca/?gclid=CjwKCAiAleOeBhBdEiwAfgmXfxjDJ8XVOdkNHjiOUj3pz0yQmBclxrhfiVPbqC00_BO0CZJvfTE2TBoCvpMQAvD_BwE
- [8] Z. Song, H. Hofmann, J. Li, J. Hou, X. Zhang, and M. Ouyang, “The optimization of a hybrid energy storage system at subzero temperatures: Energy management strategy design and battery heating requirement analysis,” *Appl Energy*, vol. 159, pp. 576–588, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.APENERGY.2015.08.120.
- [9] T. Schoetz, L. W. Gordon, S. Ivanov, A. Bund, D. Mandler, and R. J. Messinger, “Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems,” *Electrochim Acta*, vol. 412, p. 140072, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2022.140072.
- [10] A. Kumar Saraogi, M. Ibrahim, E. Sangeethkumar, V. Ramanathan, M. Jaikumar, and H. Venkatesan, “Battery materials for electric vehicle – A comprehensive review,” *Mater Today Proc*, vol. 72, pp. 2206–2211, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.MATPR.2022.08.517.
- [11] U. Bhattacharjee, S. Ghosh, M. Bhar, and S. K. Martha, “Electrochemical energy storage part I: development, basic principle and conventional systems,” *Emerging Trends in Energy Storage Systems and Industrial Applications*, pp. 151–188, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-323-90521-3.00001-6.
- [12] D. Aurbach, “Handbook of Battery Materials, Edited by Jürgen O. Besenhard, Wiley–VCH, New York. ISBN 3-527-29469-4; £210,” *Electrochim Acta*, vol. 46, no. 1, pp. 143–144, Oct. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00638-1.

- [13] Y. Jiang *et al.*, “Recent advances in lithium-based batteries using metal organic frameworks as electrode materials,” *Electrochem commun*, vol. 122, p. 106881, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.ELECOM.2020.106881.
- [14] S. Rashidi, N. Karimi, B. Sunden, K. C. Kim, A. G. Olabi, and O. Mahian, “Progress and challenges on the thermal management of electrochemical energy conversion and storage technologies: Fuel cells, electrolyzers, and supercapacitors,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 88, p. 100966, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.PECS.2021.100966.
- [15] N. F. L. C. B. S. R. BOCCHI, “Pilhas e Baterias: Funcionamento e impacto ambiental,” *Química Nova Escola*. Accessed: Feb. 20, 2023. [Online]. Available: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>
- [16] N. H. Jawad *et al.*, “Fuel Cell Types, Properties of Membrane, and Operating Conditions: A Review,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 14, no. 21. MDPI, Nov. 01, 2022. doi: 10.3390/su142114653.
- [17] M. Schulze and E. Gülzow, “Fuel Cells - Alkaline Fuel Cells | Overview Performance and Operational Conditions,” *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 353–361, Jan. 2009, doi: 10.1016/B978-044452745-5.00285-9.
- [18] Q. Li, N. Mahmood, J. Zhu, Y. Hou, and S. Sun, “Graphene and its composites with nanoparticles for electrochemical energy applications,” *Nano Today*, vol. 9, no. 5, pp. 668–683, 2014, doi: 10.1016/j.nantod.2014.09.002.
- [19] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, “A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101, pp. 123–145, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.RSER.2018.10.026.
- [20] Mclean, Alexandria. Virginia, M. Halper, and J. Ellenbogen, “Supercapacitors : A Brief Overview,” 2006.
- [21] X. Li and B. Wei, “Supercapacitors based on nanostructured carbon,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 159–173, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.NANOEN.2012.09.008.
- [22] L. M. da Silva *et al.*, “Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials,” *Energy Storage Mater*, vol. 27, pp. 555–590, May 2020, doi: 10.1016/J.ENSME.2019.12.015.
- [23] S. J. Park and M. K. Seo, *Interface Applications in Nanomaterials*, vol. 18. 2011. doi: 10.1016/B978-0-12-375049-5.00005-0.
- [24] S. Rajagopal, R. Pulapparambil Vallikkattil, M. Mohamed Ibrahim, and D. G. Velev, “Electrode Materials for Supercapacitors in Hybrid Electric Vehicles: Challenges and Current Progress,” *Condensed Matter*, vol. 7, no. 1. MDPI, Mar. 01, 2022. doi: 10.3390/condmat7010006.

- [25] M. Biswal, A. Banerjee, M. Deo, and S. Ogale, "From dead leaves to high energy density supercapacitors," *Energy Environ Sci*, vol. 6, no. 4, pp. 1249–1259, Mar. 2013, doi: 10.1039/C3EE22325F.
- [26] M. A. Abdelkareem *et al.*, "Thermal management systems based on heat pipes for batteries in EVs/HEVs," *J Energy Storage*, vol. 51, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.EST.2022.104384.
- [27] M. Shabani, F. Wallin, E. Dahlquist, and J. Yan, "The impact of battery operating management strategies on life cycle cost assessment in real power market for a grid-connected residential battery application," *Energy*, p. 126829, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.ENERGY.2023.126829.
- [28] A. Choudhury, H. Chandra, and A. Arora, "Application of solid oxide fuel cell technology for power generation - A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 20, pp. 430–442, 2013, doi: 10.1016/J.RSER.2012.11.031.
- [29] M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?," *Chem Rev*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4269, Oct. 2004, doi: 10.1021/CR020730K/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR020730KE00045.GIF.
- [30] P. Sharma and V. Kumar, "Current Technology of Supercapacitors: A Review," *J Electron Mater*, vol. 49, no. 6, pp. 3520–3532, Jun. 2020, doi: 10.1007/S11664-020-07992-4/METRICS.
- [31] Y. Shao *et al.*, "Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors," *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 18. American Chemical Society, pp. 9233–9280, Sep. 26, 2018. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00252.
- [32] A. Yu, Z. Chen, R. Maric, L. Zhang, J. Zhang, and J. Yan, "Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Advanced materials, technologies and applications," *Appl Energy*, vol. 153, pp. 1–2, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.APENERGY.2015.05.054.
- [33] A. Chu and P. Braatz, "Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles: I. Initial characterization," *J Power Sources*, vol. 112, no. 1, pp. 236–246, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00364-6.
- [34] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat Mater*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, 2008, doi: 10.1038/nmat2297.
- [35] B. E. Conway, "Similarities and Differences between Supercapacitors and Batteries for Storing Electrical Energy," *Electrochemical Supercapacitors*, pp. 11–31, 1999, doi: 10.1007/978-1-4757-3058-6_2.
- [36] T. Pandolfo, V. Ruiz, S. Sivakkumar, and J. Nerkar, "2 General Properties of Electrochemical Capacitors."

- [37] X. Chen, R. Paul, and L. Dai, "Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage," *Natl Sci Rev*, vol. 4, pp. 453–489, 2017, doi: 10.1093/nsr/nwx009.
- [38] V. Sawant, R. Deshmukh, and C. Awati, "Machine learning techniques for prediction of capacitance and remaining useful life of supercapacitors: A comprehensive review," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 77, pp. 438–451, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.JECHEM.2022.11.012.
- [39] R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochim Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2483–2498, May 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6.
- [40] S. Pittet, P. Barrade, and A. Rufer, "Series Connection of Supercapacitors, with an Active Device for Equalizing the Voltages Ultrafast Charging of Electric Vehicles View project Pneumatics View project Series connection of supercapacitors, with an active device for equalizing the voltages," 2000, Accessed: Feb. 16, 2023. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/37425098>
- [41] S. Dhibar, "Electrochemical behaviour of graphene and carbon nanotubes based hybrid polymer composites," *Hybrid Polymer Composite Materials: Processing*, pp. 211–248, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-100789-1.00009-5.
- [42] D. Petreus, D. Moga, R. Galatus, and R. A. Munteanu, "Modeling and sizing of supercapacitors," *Advances in Electrical and Computer Engineering*, vol. 8, no. 2, pp. 15–22, Jun. 2008, doi: 10.4316/AECE.2008.02003.
- [43] J. Kruusma *et al.*, "Influence of the negative potential of molybdenum carbide derived carbon electrode on the in situ synchrotron radiation activated X-ray photoelectron spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate," *Electrochim Acta*, vol. 206, pp. 419–426, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2015.10.060.
- [44] W. Lhomme, T. Letrouvé, L. Boulon, S. Jemeï, A. Bouscayrol, and F. Chauvet, "IEEE VTS Motor Vehicles Challenge 2019-Energy Management of a dual-mode locomotive".
- [45] A. Burke, "R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors," *Electrochim Acta*, vol. 53, no. 3 SPEC. ISS., pp. 1083–1091, Dec. 2007, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2007.01.011.
- [46] B. E. Conway, "Introduction and Historical Perspective," *Electrochemical Supercapacitors*, pp. 1–9, 1999, doi: 10.1007/978-1-4757-3058-6_1.
- [47] É. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, *Eletroquímica: princípios e aplicações*. EDUSP, 1998.
- [48] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, and M. Sedlářiková, "Supercapacitors: Properties and applications," *J Energy Storage*, vol. 17, pp. 224–227, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.EST.2018.03.012.

- [49] L. Zhou, C. Li, X. Liu, Y. Zhu, Y. Wu, and T. van Ree, “Metal oxides in supercapacitors,” *Metal Oxides in Energy Technologies*, pp. 169–203, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-811167-3.00007-9.
- [50] M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner, “Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors,” *Science (1979)*, vol. 335, no. 6074, pp. 1326–1330, Mar. 2012, doi: 10.1126/science.1216744.
- [51] X. Wu, H. Yang, M. Yu, J. Liu, and S. Li, “Design principles of high-voltage aqueous supercapacitors,” *Mater Today Energy*, vol. 21, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.MTENER.2021.100739.
- [52] M. Pershaanaa, S. Bashir, S. Ramesh, and K. Ramesh, “Every bite of Supercap: A brief review on construction and enhancement of supercapacitor,” *J Energy Storage*, vol. 50, p. 104599, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.EST.2022.104599.
- [53] Y. Jiang and J. Liu, “Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review,” *Energy & Environmental Materials*, vol. 2, no. 1, pp. 30–37, Mar. 2019, doi: 10.1002/EEM2.12028.
- [54] B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, “The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors,” *J Power Sources*, vol. 66, no. 1–2, pp. 1–14, 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(96)02474-3.
- [55] B. E. Conway and W. G. Pell, “Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 7, no. 9, pp. 637–644, Sep. 2003, doi: 10.1007/s10008-003-0395-7.
- [56] I. E. Rauda, V. Augustyn, B. Dunn, and S. H. Tolbert, “Enhancing pseudocapacitive charge storage in polymer templated mesoporous materials,” *Acc Chem Res*, vol. 46, no. 5, pp. 1113–1124, May 2013, doi: 10.1021/AR300167H/ASSET/IMAGES/LARGE/AR-2012-00167H_0009.JPEG.
- [57] M. Yi, A. Wu, Q. Chen, D. Cai, and H. Zhan, “In situ confined conductive nickel cobalt sulfoselenide with tailored composition in graphitic carbon hollow structure for energy storage,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 351, pp. 678–687, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.06.047.
- [58] S. K. Kim, J. Cho, J. S. Moore, H. S. Park, and P. V. Braun, “High-Performance Mesoporous Organic Hybrid Pseudocapacitor Electrodes,” *Adv Funct Mater*, vol. 26, no. 6, pp. 903–910, Feb. 2016, doi: 10.1002/ADFM.201504307.
- [59] X. Chen, R. Paul, and L. Dai, “Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage,” *Natl Sci Rev*, vol. 4, no. 3, pp. 453–489, May 2017, doi: 10.1093/NSR/NWX009.
- [60] S. W. Bokhari *et al.*, “Advances in graphene-based supercapacitor electrodes,” *Energy Reports*, vol. 6, pp. 2768–2784, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.EGYR.2020.10.001.

- [61] S. W. Bokhari *et al.*, “Nitrogen doping in the carbon matrix for Li-ion hybrid supercapacitors: state of the art, challenges and future prospective,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 31, pp. 18926–18936, Mar. 2017, doi: 10.1039/C7RA02296D.
- [62] R. Xiong, H. Chen, C. Wang, and F. Sun, “Towards a smarter hybrid energy storage system based on battery and ultracapacitor - A critical review on topology and energy management,” *J Clean Prod*, vol. 202, pp. 1228–1240, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.08.134.
- [63] S. W. Bokhari *et al.*, “Assembly of hybrid electrode rGO–CNC–MnO₂ for a high performance supercapacitor,” *Results in Materials*, vol. 1, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.RINMA.2019.100007.
- [64] S. W. Zhang, B. S. Yin, X. X. Liu, D. M. Gu, H. Gong, and Z. B. Wang, “A high energy density aqueous hybrid supercapacitor with widened potential window through multi approaches,” *Nano Energy*, vol. 59, pp. 41–49, May 2019, doi: 10.1016/J.NANOEN.2019.02.001.
- [65] J. Wei, X. Li, H. Xue, J. Shao, R. Zhu, and H. Pang, “Hollow Structural Transition Metal Oxide for Advanced Supercapacitors,” *Adv Mater Interfaces*, vol. 5, no. 9, p. 1701509, May 2018, doi: 10.1002/ADMI.201701509.
- [66] C. Nagaraju, C. V. V Muralee Gopi, J.-W. Ahn, and H.-J. Kim, “Hydrothermal synthesis of MoS₂ and WS₂ nanoparticles for high-performance supercapacitor applications,” *New J. Chem*, vol. 42, p. 12357, 2018, doi: 10.1039/c8nj02822b.
- [67] W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, and J. Liu, “Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects,” *Advanced Science*, vol. 4, no. 7, Jul. 2017, doi: 10.1002/ADVS.201600539.
- [68] P. S. C. de Oliveira, S. A. Alexandre, G. G. Silva, J. P. C. Trigueiro, and R. L. Lavall, “PIL/IL gel polymer electrolytes: The influence of the IL ions on the properties of solid-state supercapacitors,” *Eur Polym J*, vol. 108, pp. 452–460, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2018.09.024.
- [69] V. L. Martins *et al.*, “An overview on the development of electrochemical capacitors and batteries – part I,” *An Acad Bras Cienc*, vol. 92, no. 2, pp. 1–28, 2020, doi: 10.1590/0001-37652020200796.
- [70] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 21. Royal Society of Chemistry, pp. 7484–7539, Nov. 07, 2015. doi: 10.1039/c5cs00303b.
- [71] M. Galiński, A. Lewandowski, and I. Stepniak, “Ionic liquids as electrolytes,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 26. pp. 5567–5580, Aug. 15, 2006. doi: 10.1016/j.electacta.2006.03.016.
- [72] G. Ayalneh Tiruye, D. Muñoz-Torrero, J. Palma, M. Anderson, and R. Marcilla, “All-solid state supercapacitors operating at 3.5 V by using ionic liquid based

- polymer electrolytes,” *J Power Sources*, vol. 279, pp. 472–480, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.039.
- [73] Q. Abbas *et al.*, “Strategies to Improve the Performance of Carbon/Carbon Capacitors in Salt Aqueous Electrolytes,” *J Electrochem Soc*, vol. 162, no. 5, pp. 5148–5157, 2015, doi: 10.1149/2.0241505jes.
 - [74] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 v by using a neutral aqueous solution,” *Electrochem commun*, vol. 12, no. 10, pp. 1275–1278, Oct. 2010, doi: 10.1016/J.ELECOM.2010.06.036.
 - [75] M. P. Bichat, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte,” *Carbon N Y*, vol. 48, no. 15, pp. 4351–4361, Nov. 2010, doi: 10.1016/J.CARBON.2010.07.049.
 - [76] Q. Gao, L. Demarconnay, E. on Raymundo-Pi, and F. B. eguin, “Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte”, doi: 10.1039/c2ee22284a.
 - [77] T. Lin *et al.*, “Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage,” *Science (1979)*, vol. 350, no. 6267, pp. 1508–1513, Dec. 2015, doi: 10.1126/SCIENCE.AAB3798/SUPPL_FILE/LIN.SM.PDF.
 - [78] S. Pohlmann, C. Ramirez-Castro, and A. Balducci, “The Influence of Conductive Salt Ion Selection on EDLC Electrolyte Characteristics and Carbon-Electrolyte Interaction,” *J Electrochem Soc*, vol. 162, no. 5, pp. A5020–A5030, Jan. 2015, doi: 10.1149/2.0041505JES/XML.
 - [79] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte,” *J Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 643–651, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.101.
 - [80] C. Pean *et al.*, “Single Electrode Capacitances of Porous Carbons in Neat Ionic Liquid Electrolyte at 100°C: A Combined Experimental and Modeling Approach,” *J Electrochem Soc*, vol. 162, no. 5, pp. A5091–A5095, 2015, doi: 10.1149/2.0151505JES.
 - [81] F. B. Sillars, S. I. Fletcher, M. Mirzaeian, and P. J. Hall, “6094-6100 Cite this,” *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 14, pp. 6094–6100, 2012, doi: 10.1039/c2cp40089h.
 - [82] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, and R. Jose, “Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review,” 2019, doi: 10.1039/c9na00374f.
 - [83] M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, and K. Dokko, “Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices,” 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00504.

- [84] P. K. Panda, A. Grigoriev, Y. K. Mishra, and R. Ahuja, "Progress in supercapacitors: roles of two dimensional nanotubular materials," *Nanoscale Adv*, vol. 2, no. 1, pp. 70–108, Jan. 2020, doi: 10.1039/C9NA00307J.
- [85] S. E. Chun *et al.*, "Design of aqueous redox-enhanced electrochemical capacitors with high specific energies and slow self-discharge," *Nat Commun*, vol. 6, Aug. 2015, doi: 10.1038/ncomms8818.
- [86] P. Díaz, Z. González, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, and C. Blanco, "Enhanced energy density of carbon-based supercapacitors using Cerium (III) sulphate as inorganic redox electrolyte," *Electrochim Acta*, vol. 168, pp. 277–284, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2015.03.187.
- [87] Z. Gao *et al.*, "Graphene incorporated, N doped activated carbon as catalytic electrode in redox active electrolyte mediated supercapacitor," *J Power Sources*, vol. 337, pp. 25–35, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2016.10.114.
- [88] P. Díaz, Z. González, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, and C. Blanco, "Optimization of a carbon-based hybrid energy storage device with cerium (III) sulfate as redox electrolyte," *J Power Sources*, vol. 309, pp. 50–55, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.088.
- [89] D. Xu, X. N. Sun, W. Hu, and X. Y. Chen, "Carbon nanosheets-based supercapacitors: Design of dual redox additives of 1, 4-dihydroxyanthraquinone and hydroquinone for improved performance," *J Power Sources*, vol. 357, pp. 107–116, 2017, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2017.05.001.
- [90] V. H. Pham, T. Gebre, and J. H. Dickerson, "Facile electrodeposition of reduced graphene oxide hydrogels for high-performance supercapacitors †," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 5947–5950, 2015, doi: 10.1039/c4nr07508k.
- [91] D. Xu, W. Hu, X. N. Sun, P. Cui, and X. Y. Chen, "Redox additives of Na₂MoO₄ and KI: Synergistic effect and the improved capacitive performances for carbon-based supercapacitors," *J Power Sources*, vol. 341, pp. 448–456, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2016.12.031.
- [92] L. F. Arenas, C. Ponce De León, and F. C. Walsh, "Electrochemical redox processes involving soluble cerium species," *Electrochim Acta*, vol. 205, pp. 226–247, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2016.04.062.
- [93] K. Binnemans, "Chapter 229 Applications of tetravalent cerium compounds," *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 36, pp. 281–392, Jan. 2006, doi: 10.1016/S0168-1273(06)36003-5.
- [94] Y. Zhou *et al.*, "Separation and recovery of rare earths by in situ selective electrochemical oxidation and extraction from spent fluid catalytic cracking (FCC) catalysts," *Hydrometallurgy*, vol. 194, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2020.105300.
- [95] B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, and M. Kumagai, "A study of the Ce(III)/Ce(IV) redox couple for redox flow battery application," *Electrochim*

- Acta*, vol. 47, no. 24, pp. 3971–3976, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00370-5.
- [96] Y. Li *et al.*, “Cerium-containing complexes for low-cost, non-aqueous redox flow batteries (RFBs),” *J Power Sources*, vol. 450, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2019.227634.
 - [97] L. Q. Fan *et al.*, “High energy density and low self-discharge of a quasi-solid-state supercapacitor with carbon nanotubes incorporated redox-active ionic liquid-based gel polymer electrolyte,” *Electrochim Acta*, vol. 331, p. 135425, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2019.135425.
 - [98] K. S. Ngai, S. Ramesh, K. Ramesh, and J. C. Juan, “A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications,” *Ionics* 22:8, vol. 22, no. 8, pp. 1259–1279, Jun. 2016, doi: 10.1007/S11581-016-1756-4.
 - [99] R. C. Agrawal and G. P. Pandey, “Solid polymer electrolytes: Materials designing and all-solid-state battery applications: An overview,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 41, no. 22, Nov. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/22/223001.
 - [100] S. Alipoori, S. Mazinani, S. H. Aboutalebi, and F. Sharif, “Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges,” *J Energy Storage*, vol. 27, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.EST.2019.101072.
 - [101] H. Gao and K. Lian, “Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review,” *RSC Adv*, vol. 4, no. 62, pp. 33091–33113, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4RA05151C.
 - [102] H. Yu *et al.*, “Improvement of the performance for quasi-solid-state supercapacitor by using PVA-KOH-KI polymer gel electrolyte,” *Electrochim Acta*, vol. 56, no. 20, pp. 6881–6886, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2011.06.039.
 - [103] I. Shafi, E. Liang, and B. Li, “Ultrafine chromium oxide (Cr₂O₃) nanoparticles as a pseudocapacitive electrode material for supercapacitors,” *J Alloys Compd*, vol. 851, p. 156046, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2020.156046.
 - [104] S. S. Shafqat *et al.*, “Metal organic frameworks as promising sensing tools for electrochemical detection of persistent heavy metal ions from water matrices: A concise review,” *Chemosphere*, vol. 318, p. 137920, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.137920.
 - [105] S. Khokhar, H. Anand, and P. Chand, “Current advances of nickel based metal organic framework and their nanocomposites for high performance supercapacitor applications: A critical review,” *J Energy Storage*, vol. 56, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.EST.2022.105897.
 - [106] H. C. J. Zhou and S. Kitagawa, “Metal-Organic Frameworks (MOFs),” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 16. Royal Society of Chemistry, pp. 5415–5418, Aug. 21, 2014. doi: 10.1039/c4cs90059f.

- [107] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, and C. S. Diercks, "Emergence of Metal-Organic Frameworks," *Introduction to Reticular Chemistry*, pp. 1–27, May 2019, doi: 10.1002/9783527821099.CH1.
- [108] "Lens Scholarly Search: MOF." Accessed: Feb. 25, 2023. [Online]. Available: https://www.lens.org/lens/search/scholar/analysis?q=MOF&p=0&n=10&s=_score&d=%2B&f=false&e=false&l=en&authorField=author&dashboardId=13417&dateFilterField=publishedDate&orderBy=%2B_score&presentation=false&preview=true&stemmed=true&useAuthorId=false&fieldOfStudy.must=Chemistry&publishedDate.from=2018-01-01&publishedDate.to=2023-01-01
- [109] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks," *Science*, vol. 341, no. 6149. American Association for the Advancement of Science, 2013. doi: 10.1126/science.1230444.
- [110] I. Huskić, I. v. Pekov, S. v. Krivovichev, and T. Frišćić, "Minerals with metal-organic framework structures," *Sci Adv*, vol. 2, no. 8, Aug. 2016, doi: 10.1126/SCIADV.1600621.
- [111] T. S. Sukhikh, E. Y. Filatov, A. A. Ryadun, K. A. Kovalenko, and A. S. Potapov, "Structural Diversity and Carbon Dioxide Sorption Selectivity of Zinc(II) Metal-Organic Frameworks Based on Bis(1,2,4-triazol-1-yl)methane and Terephthalic Acid," *Molecules*, vol. 27, no. 19, p. 6481, Oct. 2022, doi: 10.3390/MOLECULES27196481/S1.
- [112] F. Boorboor Ajdari *et al.*, "A review on the field patents and recent developments over the application of metal organic frameworks (MOFs) in supercapacitors," *Coord Chem Rev*, vol. 422, p. 213441, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.CCR.2020.213441.
- [113] I. Imaz *et al.*, "47:26;1-C Published on 18," *Chem. Commun*, vol. 47, pp. 7287–7302, 2011, doi: 10.1039/c1cc11202c.
- [114] P. A. Julien, C. Mottillo, and T. Frišćić, "Metal–organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis," *Green Chemistry*, vol. 19, no. 12, pp. 2729–2747, Jun. 2017, doi: 10.1039/C7GC01078H.
- [115] S. Kumar, S. Jain, M. Nehra, N. Dilbaghi, G. Marrazza, and K. H. Kim, "Green synthesis of metal–organic frameworks: A state-of-the-art review of potential environmental and medical applications," *Coord Chem Rev*, vol. 420, p. 213407, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.CCR.2020.213407.
- [116] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework," *Nature 1999 402:6759*, vol. 402, no. 6759, pp. 276–279, Nov. 1999, doi: 10.1038/46248.
- [117] "Eco-MOFs - Oxford University Innovation." Accessed: Mar. 13, 2023. [Online]. Available: <https://innovation.ox.ac.uk/licence-details/eco-mofs/>

- [118] C. Mondelli, P. C. A. Bruijninx, and B. F. Sels, “Catalytic Byproduct Valorization in Future Biorefineries,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 7, no. 3, p. 2878, Feb. 2019, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B00106.
- [119] N. Stock and S. Biswas, “Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites,” *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 2, pp. 933–969, Feb. 08, 2012. doi: 10.1021/cr200304e.
- [120] P. G. Raje, S. R. Gurav, M. R. Waikar, A. S. Rasal, J. Y. Chang, and R. G. Sonkawade, “The review of different dimensionalities based pristine metal organic frameworks for supercapacitor application,” *J Energy Storage*, vol. 56, p. 105700, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.EST.2022.105700.
- [121] W. Yin, G. Zhang, X. Wang, and H. Pang, “One-dimensional metal-organic frameworks for electrochemical applications,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 298, p. 102562, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.CIS.2021.102562.
- [122] S. Furukawa, J. Reboul, S. Diring, K. Sumida, and S. Kitagawa, “Structuring of metal-organic frameworks at the mesoscopic/macrosopic scale,” *Chem Soc Rev*, vol. 43, no. 16, pp. 5700–5734, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4CS00106K.
- [123] K. Wada, K. Sakaushi, S. Sasaki, and H. Nishihara, “Multielectron-Transfer-based Rechargeable Energy Storage of Two-Dimensional Coordination Frameworks with Non-Innocent Ligands,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 29, pp. 8886–8890, Jul. 2018, doi: 10.1002/ANIE.201802521.
- [124] I. Stassen, N. Burtch, A. Talin, P. Falcaro, M. Allendorf, and R. Ameloot, “An updated roadmap for the integration of metal-organic frameworks with electronic devices and chemical sensors,” *Chem Soc Rev*, vol. 46, no. 11, pp. 3185–3241, Jun. 2017, doi: 10.1039/C7CS00122C.
- [125] X. Liu *et al.*, “Two-Dimensional Metal-Organic Framework/Enzyme Hybrid Nanocatalyst as a Benign and Self-Activated Cascade Reagent for in Vivo Wound Healing,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 5, pp. 5222–5230, May 2019, doi: 10.1021/ACSNANO.8B09501/SUPPL_FILE/NN8B09501_SI_001.PDF.
- [126] S. Li *et al.*, “3D Energetic Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Properties of High Energy Materials,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 52, pp. 14031–14035, Dec. 2013, doi: 10.1002/ANIE.201307118.
- [127] V. V Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, and C. Lamberti, “Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization”, doi: 10.1070/RCR4554.
- [128] A. Pichon, A. Lazuen-Garay, and S. L. James, “Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework,” *CrystEngComm*, vol. 8, no. 3, pp. 211–214, Apr. 2006, doi: 10.1039/B513750K.
- [129] N. Kannan and M. M. Sundaram, “Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study,” *Dyes*

- and Pigments*, vol. 51, no. 1, pp. 25–40, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0143-7208(01)00056-0.
- [130] N. A. Khan, Z. Hasan, and S. H. Jhung, “Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review,” *J Hazard Mater*, vol. 244–245, pp. 444–456, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2012.11.011.
- [131] M. H. Pham, G. T. Vuong, A. T. Vu, and T. O. Do, “Novel route to size-controlled Fe-MIL-88B-NH₂ metal-organic framework nanocrystals,” *Langmuir*, vol. 27, no. 24, pp. 15261–15267, Dec. 2011, doi: 10.1021/LA203570H/SUPPL_FILE/LA203570H_SI_001.PDF.
- [132] H. Gong *et al.*, “In Situ Construction of ZIF-67-Derived Hybrid Tricobalt Tetraoxide@Carbon for Supercapacitor,” *Nanomaterials 2022, Vol. 12, Page 1571*, vol. 12, no. 9, p. 1571, May 2022, doi: 10.3390/NANO12091571.
- [133] M. I. Anwar *et al.*, “Nitrogenous MOFs and their composites as high-performance electrode material for supercapacitors: Recent advances and perspectives,” *Coord Chem Rev*, vol. 478, p. 214967, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.CCR.2022.214967.
- [134] J. Liu, P. K. Thallapally, B. P. Mc Grail, D. R. Brown, and J. Liu, “Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal–organic frameworks,” *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 6, pp. 2308–2322, Feb. 2012, doi: 10.1039/c1cs15221a.
- [135] W. H. Li *et al.*, “Conductive Metal–Organic Framework Nanowire Array Electrodes for High-Performance Solid-State Supercapacitors,” *Adv Funct Mater*, vol. 27, no. 27, p. 1702067, Jul. 2017, doi: 10.1002/ADFM.201702067.
- [136] R. Ricco, L. Malfatti, M. Takahashi, and A. Hill, “Applications of magnetic metal–organic framework composites,” *J Mater*, 2013, Accessed: Feb. 01, 2023. [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/ta/c3ta13140h>
- [137] D. G. Wang, Z. Liang, S. Gao, C. Qu, and R. Zou, “Metal-organic framework-based materials for hybrid supercapacitor application,” *Coord Chem Rev*, vol. 404, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.CCR.2019.213093.
- [138] B. Xu, H. Zhang, H. Mei, and D. Sun, “Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials,” *Coord Chem Rev*, vol. 420, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.CCR.2020.213438.
- [139] Y. Li, D. Gan, X. Deng, L. Jiang, C. Xie, and X. Lu, “Preparation of metal-organic frameworks and their derivatives for supercapacitors,” *Biosurf Biotribol*, vol. 8, no. 3, pp. 151–164, Sep. 2022, doi: 10.1049/BSB2.12040.
- [140] M. Sheikhpour, M. Naghinejad, A. Kasaeian, A. Lohrasbi, S. S. Shahraeini, and S. Zomorodbakhsh, “The Applications of Carbon Nanotubes in the Diagnosis and Treatment of Lung Cancer: A Critical Review,” *Int J Nanomedicine*, vol. 15, p. 7063, 2020, doi: 10.2147/IJN.S263238.

- [141] N. Jankovic, “Carbon Nanotubes: Science and Applications, M. Meyyappan (Ed.). CRC Press LLC (2005), 289 pp., \$103.13, Hardcover, ISBN: 0-8493-2111-5,” *Microelectronics Reliability*, vol. 50, no. 8, p. 1189, Aug. 2010, doi: 10.1016/J.MICROREL.2010.06.008.
- [142] T. Belin and F. Epron, “Characterization methods of carbon nanotubes: A review,” *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, vol. 119, no. 2, pp. 105–118, May 2005, doi: 10.1016/J.MSEB.2005.02.046.
- [143] D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, L. A. Godinez, H. G. Rodríguez, L. Álvarez-Contreras, and L. G. Arriaga, “Development of Pd and Pd-Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation,” *J Power Sources*, vol. 195, no. 2, pp. 461–465, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2009.08.014.
- [144] D. Morales-Acosta, H. Rodríguez G., L. A. Godinez, and L. G. Arriaga, “Performance increase of microfluidic formic acid fuel cell using Pd/MWCNTs as catalyst,” *J Power Sources*, vol. 195, no. 7, pp. 1862–1865, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2009.10.007.
- [145] S. Sundriyal, H. Kaur, S. K. Bhardwaj, S. Mishra, K. H. Kim, and A. Deep, “Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications,” *Coord Chem Rev*, vol. 369, pp. 15–38, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.CCR.2018.04.018.
- [146] R. S. Wonbong Choi Indranil Lahiri and Y. S. Kang, “Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 35, no. 1, pp. 52–71, 2010, doi: 10.1080/10408430903505036.
- [147] D. C. Marcano *et al.*, “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, Aug. 2010, doi: 10.1021/NN1006368/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2010-006368_0012.GIF.
- [148] S. Pei and H. M. Cheng, “The reduction of graphene oxide,” *Carbon N Y*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.CARBON.2011.11.010.
- [149] Z. González *et al.*, “Thermally reduced graphite and graphene oxides in VRFBs,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 6, pp. 1322–1328, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2013.06.014.
- [150] C. Botas *et al.*, “Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide,” *Carbon N Y*, vol. 52, pp. 476–485, Feb. 2013, doi: 10.1016/J.CARBON.2012.09.059.
- [151] B. Xu, H. Zhang, H. Mei, and D. Sun, “Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials,” *Coord Chem Rev*, vol. 420, p. 213438, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.CCR.2020.213438.
- [152] L. Wang *et al.*, “‘Brick-and-mortar’ sandwiched porous carbon building constructed by metal-organic framework and graphene: Ultrafast

- charge/discharge rate up to 2 V s⁻¹ for supercapacitors,” *Nano Energy*, vol. 30, pp. 84–92, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.NANOEN.2016.09.042.
- [153] M. K. Singh, A. K. Gupta, S. Krishnan, N. Guha, S. Marimuthu, and D. K. Rai, “A new hierarchically porous Cu-MOF composited with rGO as an efficient hybrid supercapacitor electrode material,” *J Energy Storage*, vol. 43, p. 103301, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.EST.2021.103301.
- [154] S. Ghosh, A. De Adhikari, J. Nath, G. C. Nayak, and H. P. Nayek, “Lanthanide (III) Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Structures and Supercapacitor Application,” *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 36, pp. 10624–10631, Sep. 2019, doi: 10.1002/slct.201902614.
- [155] R. Ramachandran *et al.*, “Enhanced electrochemical properties of cerium metal–organic framework based composite electrodes for high-performance supercapacitor application,” *RSC Adv*, vol. 8, no. 7, pp. 3462–3469, Jan. 2018, doi: 10.1039/C7RA12789H.
- [156] M. Lammert *et al.*, “Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: synthesis, properties and redox catalytic activity,” *Chemical Communications*, vol. 51, no. 63, pp. 12578–12581, Jul. 2015, doi: 10.1039/C5CC02606G.
- [157] Y. Zhang *et al.*, “Cerium-based UiO-66 metal–organic frameworks explored as efficient redox catalysts: titanium incorporation and generation of abundant oxygen vacancies,” *Chemical Communications*, vol. 55, no. 93, pp. 13959–13962, Nov. 2019, doi: 10.1039/C9CC06562H.
- [158] S. Waitschat *et al.*, “Synthesis of M-UiO-66 (M = Zr, Ce or Hf) employing 2,5-pyridinedicarboxylic acid as a linker: Defect chemistry, framework hydrophilisation and sorption properties,” *Dalton Transactions*, vol. 47, no. 4, pp. 1062–1070, 2018, doi: 10.1039/c7dt03641h.
- [159] S. Smolders *et al.*, “Unravelling the Redox-catalytic Behavior of Ce⁴⁺ Metal–Organic Frameworks by X-ray Absorption Spectroscopy,” *ChemPhysChem*, vol. 19, no. 4, pp. 373–378, Feb. 2018, doi: 10.1002/CPHC.201700967.
- [160] J. Yang, L. Chen, W. Li, G. Chen, L. Wang, and S. Zhao, “A novel self-supported structure of Ce-UiO-66/TNF in a redox electrolyte with high supercapacitive performance,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 573, pp. 55–61, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.03.115.
- [161] C. H. Shen *et al.*, “Cerium-Based Metal-Organic Framework Nanocrystals Interconnected by Carbon Nanotubes for Boosting Electrochemical Capacitor Performance,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 14, pp. 16418–16426, Apr. 2021, doi: 10.1021/ACSAMI.1C02038/SUPPL_FILE/AM1C02038_SI_001.PDF.
- [162] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, and C. Blanco, “An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical

- capacitors technology,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 2, pp. 1084–1092, 2015, doi: 10.1039/C4CP05124F.
- [163] M. C. G. Santos *et al.*, “Buckypapers of carbon nanotubes and cellulose nanofibrils: Foldable and flexible electrodes for redox supercapacitors,” *Electrochim Acta*, vol. 349, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136241.
- [164] X. Hou, Y. Bian, and L. Yang, “One-step synthesis of transition metal modified UiO-66-Ce metal-organic framework: Catalytic oxidation of toluene and investigation of the mechanism,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 345, p. 112214, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2022.112214.
- [165] N. Nagarjun, M. Jacob, P. Varalakshmi, and A. Dhakshinamoorthy, “UiO-66(Ce) metal-organic framework as a highly active and selective catalyst for the aerobic oxidation of benzyl amines,” *Molecular Catalysis*, vol. 499, p. 111277, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MCAT.2020.111277.
- [166] S. Ren *et al.*, “A novel (Zr/Ce)UiO-66(NH₂)@g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction for boosted tetracycline photodegradation via effective electron transfer,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 460, p. 141884, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.CEJ.2023.141884.
- [167] H. Zhao *et al.*, “Visual detection of vitamin C in fruits and vegetables using UiO-66 loaded Ce-MnO₂ mimetic oxidase,” *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 285, p. 121900, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.SAA.2022.121900.
- [168] “Infrared Spectroscopy Absorption Table - Chemistry LibreTexts.” Accessed: Feb. 04, 2024. [Online]. Available: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table
- [169] R. M. Rego, G. Sriram, K. V. Ajeya, H. Y. Jung, M. D. Kurkuri, and M. Kigga, “Cerium based UiO-66 MOF as a multipollutant adsorbent for universal water purification,” *J Hazard Mater*, vol. 416, p. 125941, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.125941.
- [170] V. Hegde, U. T. Uthappa, M. Suneetha, T. Altalhi, S. Soo Han, and M. D. Kurkuri, “Functional porous Ce-UiO-66 MOF@Keratin composites for the efficient adsorption of trypan blue dye from wastewater: A step towards practical implementations,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 461, p. 142103, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.CEJ.2023.142103.
- [171] N. Gumber, R. V. Pai, K. Sanyal, B. Dutta, and P. A. Hassan, “Synthesis and uranium adsorption studies of UiO-66 (Ce) based metal organic frameworks from aqueous solutions,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 341, p. 112108, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2022.112108.
- [172] M. Li *et al.*, “Defect-Rich Hierarchical Porous UiO-66(Zr) for Tunable Phosphate Removal,” *Environ Sci Technol*, vol. 55, no. 19, pp. 13209–13218, Oct. 2021, doi: 10.1021/ACS.EST.1C01723/SUPPL_FILE/ES1C01723_SI_001.PDF.

- [173] T. Lilo, C. L. M. Morais, C. Shenton, A. Ray, and N. Gurusinghe, “Revising Fourier-transform infrared (FT-IR) and Raman spectroscopy towards brain cancer detection,” *Photodiagnosis Photodyn Ther*, vol. 38, p. 102785, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.PDPDT.2022.102785.
- [174] F. Wang *et al.*, “Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO₂ Catalyst toward CO₂ Methanation,” *J Am Chem Soc*, vol. 138, no. 19, pp. 6298–6305, May 2016, doi: 10.1021/JACS.6B02762.
- [175] N. Nagarjun, P. Concepcion, and A. Dhakshinamoorthy, “Influence of oxophilic behavior of UiO-66(Ce) metal–organic framework with superior catalytic performance in Friedel-Crafts alkylation reaction,” *Appl Organomet Chem*, vol. 34, no. 5, p. e5578, May 2020, doi: 10.1002/AOC.5578.
- [176] M. Farrag, “Comparative study of size-selected gold clusters (Au₃₈) and gold nanoparticles over porous cerium-based metal–organic frameworks with UiO-66 architecture for aerobic oxidation of cinnamyl alcohol,” *Research on Chemical Intermediates*, vol. 47, no. 6, pp. 2589–2604, Jun. 2021, doi: 10.1007/S11164-021-04427-5/FIGURES/9.
- [177] G. Cai *et al.*, “Sub-nanometer confinement enables facile condensation of gas electrolyte for low-temperature batteries”, doi: 10.1038/s41467-021-23603-0.
- [178] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/PAC-2014-1117/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [179] H. G. Jin *et al.*, “Room temperature aqueous synthesis of Ce(IV)-MOFs with UiO-66 architecture and their photocatalytic decarboxylative oxygenation of arylacetic acids,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 346, p. 112257, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2022.112257.
- [180] J. Martí-Rujas, “Structural elucidation of microcrystalline MOFs from powder X-ray diffraction,” *Dalton Transactions*, vol. 49, no. 40, pp. 13897–13916, Oct. 2020, doi: 10.1039/D0DT02802A.
- [181] B. Kojić-Prodić, “A century of X-ray crystallography and 2014 international year of X-ray crystallography,” *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 34, no. 1, pp. 19–32, Jun. 2015, doi: 10.20450/MJCCE.2015.663.
- [182] W. H. Bragg, W. L. Bragg Apr, B. W. H Bragg, and C. Professor of Physics, “The reflection of X-rays by crystals,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, Jul. 1913, doi: 10.1098/RSPA.1913.0040.
- [183] C. Zhu, T. Ding, W. Gao, K. Ma, Y. Tian, and X. Li, “CuO/CeO₂ catalysts synthesized from Ce-UiO-66 metal-organic framework for preferential CO oxidation,” 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.088.

- [184] Z. Chen *et al.*, “Preparation of polyethyleneimine-modified chitosan/Ce-UIO-66 composite hydrogel for the adsorption of methyl orange,” *Carbohydr Polym*, vol. 299, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2022.120079.
- [185] Y. Guo *et al.*, “Ce-UiO-66 derived CeO₂ octahedron catalysts for efficient ketonization of propionic acid,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 59, no. 39, pp. 17269–17278, Sep. 2020, doi: 10.1021/ACS.IECR.0C01238/ASSET/IMAGES/LARGE/IE0C01238_0011.JPEG.
- [186] M. Omid *et al.*, “Characterization of biomaterials,” *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*, pp. 97–115, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-100961-1.00007-4.
- [187] M. Huang, Y. Wang, J. Chen, D. He, J. He, and Y. Wang, “Biomimetic design of Ni Co LDH composites linked by carbon nanotubes with plant conduction tissues characteristic for hybrid supercapacitors,” *Electrochim Acta*, vol. 381, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2021.138289.
- [188] Y. Hao *et al.*, “Hydrothermal synthesis of MWCNT/Ni-Mn-S composite derived from bimetallic MOF for high-performance electrochemical energy storage,” *J Alloys Compd*, vol. 911, p. 164726, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2022.164726.
- [189] X. Cao *et al.*, “CoNi₂S₄ Nanoparticle/Carbon Nanotube Sponge Cathode with Ultrahigh Capacitance for Highly Compressible Asymmetric Supercapacitor,” *Small*, vol. 14, no. 27, Jul. 2018, doi: 10.1002/SMLL.201800998.
- [190] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, M. Sajjadi, S. M. Sajadi, and Z. Issaabadi, “Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications,” *Interface Science and Technology*, vol. 28, pp. 199–322, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7.
- [191] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, “A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry,” *J Chem Educ*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/ACS.JCHEMED.7B00361/SUPPL_FILE/ED7B00361_SI_002.DOCX.
- [192] Y. Gogotsi and R. M. Penner, “Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?,” *ACS Nano*, vol. 12, no. 3, pp. 2081–2083, Mar. 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b01914.
- [193] S. Unknown, P. Chand, and A. Joshi, “Biomass derived carbon for supercapacitor applications: Review,” *J Energy Storage*, vol. 39, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.EST.2021.102646.
- [194] D. Pamuk, I. H. Taşdemir, A. Ece, E. Canel, and E. Kiliç, “Redox pathways of aliskiren based on experimental and computational approach and its voltammetric determination,” *J Braz Chem Soc*, vol. 24, no. 8, pp. 1276–1286, 2013, doi: 10.5935/0103-5053.20130162.

- [195] A. J. and F. L. R. and W. H. S. Bard, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [196] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, “A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry,” *J Chem Educ*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/ACS.JCHEMED.7B00361/SUPPL_FILE/ED7B00361_SI_002.DOCX.
- [197] “Polymer Electrolytes: Fundamentals and Applications - Google Livros.” Accessed: Apr. 29, 2023. [Online]. Available: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=vHl0AgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Polymer+Electrolytes:+Fundamentals+and+Applications,+de+DC+Chung+\(editora+Academic+Press,+1998\).&ots=71mwFVWZgd&sig=5S5-CC901zyL4dkHHCunW0-FI_M#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=vHl0AgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Polymer+Electrolytes:+Fundamentals+and+Applications,+de+DC+Chung+(editora+Academic+Press,+1998).&ots=71mwFVWZgd&sig=5S5-CC901zyL4dkHHCunW0-FI_M#v=onepage&q&f=false)
- [198] E. Frackowiak and F. Béguin, “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors,” *Carbon N Y*, vol. 39, no. 6, pp. 937–950, May 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00183-4.
- [199] A. H. Anwer *et al.*, “Enhancing the electrochemical performance of hybrid supercapacitors with in-situ grown ultrasound-mediated heterostructure bimetallic and dual-linker MOF nanoarchitecture by harnessing charge storage mechanisms,” *J Alloys Compd*, vol. 970, p. 172512, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.172512.
- [200] Y. Han *et al.*, “Redox-active nanostructure electrode of Mn/Ni bimetal organic frameworks anchoring on multi-walled carbon nanotubes for advanced supercapacitor,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 882, p. 114993, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2021.114993.
- [201] X. Chen, G. Ren, L. Guan, X. Wang, and J. Tao, “Hierarchical design of Co-CH/NiCo₂S₄/Co₉S₈ hollow dodecahedron supercapacitors with tunable energy storage kinetics for improved stability and large energy density,” *J Alloys Compd*, vol. 948, p. 169754, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.169754.
- [202] Q. Liu *et al.*, “A copper-based layered coordination polymer: synthesis, magnetic properties and electrochemical performance in supercapacitors,” *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 44, pp. 19175–19184, Nov. 2015, doi: 10.1039/C5DT02918J.
- [203] W. Zhao *et al.*, “Conductive Ni₃(HITP)₂ MOFs thin films for flexible transparent supercapacitors with high rate capability,” *Sci Bull (Beijing)*, vol. 65, no. 21, pp. 1803–1811, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.SCIB.2020.06.027.
- [204] J.-Q. Chen *et al.*, “MOF composites as high potential materials for hazardous organic contaminants removal in aqueous environments,” *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 2, p. 109469, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.JECE.2023.109469.

- [205] M. Roman *et al.*, “Exalted redox frameworks of Cu-MOF/polyaniline/RGO based composite electrodes by integrating silver nanoparticles as a catalytic agent for superior energy featured supercapatteries,” *Electrochim Acta*, vol. 400, p. 139489, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2021.139489.
- [206] P. F. R. Ortega *et al.*, “Mechanism and Stability of a Redox Supercapacitor Based on Methylene Blue: Effects of Degradation of the Redox Shuttle,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 1, no. 5, pp. 2306–2316, May 2018, doi: 10.1021/ACSAEM.8B00384/SUPPL_FILE/AE8B00384_SI_001.PDF.
- [207] C. Zequine *et al.*, “High Per formance and Flexible Supercapacitors based on Carbonized Bamboo Fibers for Wide Temperature Applications,” *Scientific Reports 2016 6:1*, vol. 6, no. 1, pp. 1–10, Aug. 2016, doi: 10.1038/srep31704.
- [208] S. H. Aboutalebi *et al.*, “Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors,” *Energy Environ Sci*, vol. 4, no. 5, pp. 1855–1865, Apr. 2011, doi: 10.1039/C1EE01039E.
- [209] S. Liu *et al.*, “One-step microwave synthesis CoOOH/Co(OH)₂/CNT nanocomposite as superior electrode material for supercapacitors,” *Ionics (Kiel)*, vol. 26, no. 7, pp. 3531–3542, Jul. 2020, doi: 10.1007/S11581-020-03491-Y.
- [210] D. Zhang *et al.*, “Quick synthesis of zeolitic imidazolate framework microflowers with enhanced supercapacitor and electrocatalytic performances,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 72, pp. 58772–58776, Jul. 2015, doi: 10.1039/C5RA08226A.
- [211] X. Y. Liu *et al.*, “Self-assembled porous NiCo₂O₄ hetero-structure array for electrochemical capacitor,” *J Power Sources*, vol. 239, pp. 157–163, 2013, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2013.03.106.
- [212] E.F. François Beguin, *Supercapacitors - Materials, Systems and Applications*. Germany: Wiley-VCH, 2013.
- [213] M. Majumder, R. B. Choudhary, A. K. Thakur, and I. Karbhal, “Impact of rare-earth metal oxide (Eu₂O₃) on the electrochemical properties of a polypyrrole/CuO polymeric composite for supercapacitor applications,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 32, pp. 20037–20048, Mar. 2017, doi: 10.1039/C7RA01438D.
- [214] A. Paulenova, S. E. Creager, J. D. Navratil, and Y. Wei, “Redox potentials and kinetics of the Ce³⁺/Ce⁴⁺ redox reaction and solubility of cerium sulfates in sulfuric acid solutions,” *J Power Sources*, vol. 109, no. 2, pp. 431–438, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00109-X.
- [215] D. M. Correia *et al.*, “Ionic Liquid–Polymer Composites: A New Platform for Multifunctional Applications,” *Adv Funct Mater*, vol. 30, no. 24, p. 1909736, Jun. 2020, doi: 10.1002/ADFM.201909736.
- [216] K. Gajewska, A. Moyseowicz, D. Minta, and G. Gryglewicz, “Effect of electrolyte and carbon material on the electrochemical performance of high-

- voltage aqueous symmetric supercapacitors,” *J Mater Sci*, vol. 58, no. 4, pp. 1721–1738, Jan. 2023, doi: 10.1007/S10853-023-08148-5/FIGURES/9.
- [217] Y. Kumar, G. P. Pandey, and S. A. Hashmi, “Gel polymer electrolyte based electrical double layer capacitors: Comparative study with multiwalled carbon nanotubes and activated carbon electrodes,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 50, pp. 26118–26127, Dec. 2012, doi: 10.1021/JP305128Z/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2012-05128Z_0010.JPEG.
- [218] B. Akkinapally *et al.*, “Investigation of Supercapacitor Electrodes Based on MIL-101(Fe) Metal-Organic Framework: Evaluating Electrochemical Performance through Hydrothermal and Microwave-Assisted Synthesis,” *Crystals (Basel)*, vol. 13, no. 11, p. 1547, Oct. 2023, doi: 10.3390/CRYST13111547/S1.
- [219] B. Akkinapally, I. Neelakanta Reddy, C. Lee, T. Jo Ko, P. Srinivasa Rao, and J. Shim, “Promising electrode material of Fe₃O₄ nanoparticles decorated on V₂O₅ nanobelts for high-performance symmetric supercapacitors,” *Ceram Int*, vol. 49, no. 4, pp. 6280–6288, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.10.161.
- [220] U. N. Kumar, S. Ghosh, C. R. Jeevandoss, and T. Thomas, “Temperature dependent performance analysis of all-oxynitride asymmetric solid-state supercapacitor,” *J Energy Storage*, vol. 74, p. 109563, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.109563.
- [221] A. S. Marf, R. M. Abdullah, and S. B. Aziz, “Structural, Morphological, Electrical and Electrochemical Properties of PVA: CS-Based Proton-Conducting Polymer Blend Electrolytes,” *Membranes 2020, Vol. 10, Page 71*, vol. 10, no. 4, p. 71, Apr. 2020, doi: 10.3390/MEMBRANES10040071.
- [222] Y. Wang, Z. Chang, M. Qian, Z. Zhang, J. Lin, and F. Huang, “Enhanced specific capacitance by a new dual redox-active electrolyte in activated carbon-based supercapacitors,” *Carbon N Y*, vol. 143, pp. 300–308, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.CARBON.2018.11.033.
- [223] S. A. Alexandre, G. G. Silva, R. Santamaría, J. P. C. Trigueiro, and R. L. Lavall, “A highly adhesive PIL/IL gel polymer electrolyte for use in flexible solid state supercapacitors,” *Electrochim Acta*, vol. 299, pp. 789–799, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2019.01.029.
- [224] W. Dong, M. Xie, S. Zhao, Q. Qin, and F. Huang, “Materials design and preparation for high energy density and high power density electrochemical supercapacitors,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 152, p. 100713, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.MSER.2022.100713.
- [225] S. Alkhalaf *et al.*, “Electrochemical energy storage performance of electrospun CoMn₂O₄ nanofibers,” *J Alloys Compd*, vol. 692, pp. 59–66, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.09.005.

- [226] Z. Khan, B. Senthilkumar, S. Lim, R. Shanker, Y. Kim, and H. Ko, "Redox-Additive-Enhanced High Capacitance Supercapacitors Based on Co₂P₂O₇ Nanosheets," *Adv Mater Interfaces*, vol. 4, no. 12, p. 1700059, Jun. 2017, doi: 10.1002/admi.201700059.
- [227] B. E. Conway, "Transition from 'Supercapacitor' to 'Battery' Behavior in Electrochemical Energy Storage," *J Electrochem Soc*, vol. 138, no. 6, pp. 1539–1548, Jun. 1991, doi: 10.1149/1.2085829.
- [228] J. Yang, L. Lian, H. Ruan, F. Xie, and M. Wei, "Nanostructured porous MnO₂ on Ni foam substrate with a high mass loading via a CV electrodeposition route for supercapacitor application," *Electrochim Acta*, vol. 136, pp. 189–194, Aug. 2014, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2014.05.074.



Self-assembled ultrathin carbon black/carbon nanotube films as electrodes for microsupercapacitors

Marco-Tulio F. Rodrigues¹ · Luana S. de Oliveira² · Rodrigo L. Lavall¹ · Glaura G. Silva¹ · João Paulo C. Trigueiro^{2,3} Received: 16 March 2023 / Revised: 21 May 2023 / Accepted: 23 May 2023
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract

The ability to control the morphology of composite thin films is essential to construct networks exhibiting the desired final properties. In this work, we report that the vortex-assisted assembly of dispersions containing carbon black and carbon nanotubes could generate structures with varying densities and electrical properties. The controlled aggregation of carbon black nanoparticles led to the formation of a porous framework, with the nanotubes percolating through the entire film. The use of dispersions containing 20 wt% of carbon nanotubes led to thin films with thickness of 129 nm and an electronic conductivity of 2.0 S cm^{-1} . This composite displayed good performance as electrode for micro in-plane supercapacitors (thickness also of 129 nm) with ionic liquid electrolyte, exhibiting capacitances as high as 41.0 F g^{-1} , and a power density of 7.6 Wh kg^{-1} at 4 A g^{-1} . Besides proposing a new route to produce thin-film electrodes for energy storage applications, we also demonstrate that dispersion composition can be successfully used to regulate the interactions in aggregating systems.

Keywords Supercapacitors · Hybrid thin films · Ionic liquid · Vortex-assisted assembly

Introduction

The steady downscaling of electronic components has long outpaced developments in the field of energy storage. The long cycle life of supercapacitors render these devices ideal

for implementation in microsensors and computer chips. In this sense, microsupercapacitors (MSCs) have attracted increasing attention due rapid development and miniaturization of portable electronic devices associated with increased demand for wearable devices [1, 2]. For example, in a recent work, Zhu et al. developed a solid in-plane thin-film microsupercapacitors for skin-mountable and high efficient energy storages by using flexible medical tape with great skin adhesion [3]. Recent strategies to enable fabrication of high-performance miniaturized devices rely heavily on nanomaterials [4, 5]. At these length scales, controlling ordering and composition of the electrodes is essential to impart the desired properties to the system. The progress of miniaturized devices also includes the flexible devices. It is noteworthy that a crucial point to construction of flexible supercapacitors lies with the adoption of electrodes with light weight and intrinsic flexibility and an effective electron pathway. Ultrathin electrodes based on carbon materials with high specific surface area have great potential to fulfill the requirement for flexible SCs [6].

We have demonstrated in a previous work that macroporous thin films of carbon black could be quickly produced following the controlled addition of a dispersion to an air/water interface, forming networks that were successfully employed as electrodes in all-solid-state supercapacitors [7].

✉ Marco-Tulio F. Rodrigues
mtuliofr@gmail.com✉ João Paulo C. Trigueiro
joao.trigueiro@cefetmg.brLuana S. de Oliveira
oliveirasousaluana@hotmail.comRodrigo L. Lavall
rodrigollavall@gmail.comGlaura G. Silva
glaura.goulart@gmail.com¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, CEP 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil² Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Av. Amazonas, 5253, Nova Suíça, CEP 30421-169 Belo Horizonte, MG, Brazil³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais - Campus Betim, CEP 32677-562 Betim Minas Gerais, Brazil



ATESTADO

Atestamos para os devidos fins que o trabalho intitulado

ESTUDO DE ELETRODOS COMPÓSITOS BASEADOS EM Ce-UIO66/MWCNT PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

com autoria de

OLIVEIRA, Luana S.; OLIVEIRA, Pedro S. C.; LAVALL, Rodrigo L.; PIM, Wallace D.; MURUGESU, Muralee; ORTEGA, Paulo F. R., TRIGUEIRO, João Paulo. C

foi apresentado na modalidade de pôster no 8º Encontro do INCT Nanocarbono e no 2º Encontro da Rede 2D realizado na Universidade Federal de Uberlândia em Uberlândia, nos dias 17 a 19 de novembro de 2022.

Prof. Dr. Leandro Malard Moreira
Vice-cordenador do INCT em
Nanomaterias de Carbono

Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda
Coordenador da Rede 2D -Estudos
e aplicações de Materiais 2D

Prof. Dr. Marcos Assunção Pimenta
Coordenador do INCT em
Nanomaterias de Carbono



ATESTADO

Atestamos para os devidos fins que o trabalho intitulado

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS BASEADOS EM ÓXIDOS DE GRAFENO TERMICAMENTE REDUZIDOS E ELETROLITO POLIMÉRICO GEL REDOX PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES REDOX SÓLIDOS

com autoria de

DE OLIVEIRA, Pedro S. C.; FORTUNATO, Victor D. S.; **DE OLIVEIRA, Luana S.**; ORTEGA, Paulo F. R., SILVA, Glaura G., TRIGUEIRO, João P. C., LAVALL, Rodrigo L.

foi apresentado na modalidade de pôster no 8º Encontro do INCT Nanocarbono e no 2º Encontro da Rede 2D realizado na Universidade Federal de Uberlândia em Uberlândia, nos dias 17 a 19 de novembro de 2022.

Prof. Dr. Leandro Malard Moreira
Vice-cordenador do INCT em
Nanomaterias de Carbono

Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda
Coordenador da Rede 2D -Estudos
e aplicações de Materiais 2D

Prof. Dr. Marcos Assunção Pimenta
Coordenador do INCT em
Nanomaterias de Carbono



SUSTENTABILIDADE
O DESAFIO DA NOVA GERAÇÃO

34º ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA

09 A 11 DE DEZEMBRO DE 2022 | BELO HORIZONTE - MG

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho 'Nanocompósito baseado na MOF Ce-UiO66/MWCNT para aplicação em eletrodos de supercapacitores' (EQ-01), de autoria de Luana S. de Oliveira, Pedro S. C. de Oliveira; Wallace Pim; Muralee Murugesu; Rodrigo L. Lavall; Paulo F. R. Ortega; João Paulo C. Trigueiro., foi apresentado na forma de pôster durante o XXXIV ERSBQ-MG, realizado no CAD I da UFMG, em Belo Horizonte-MG, no período de 09 a 12 de dezembro de 2022.

Heveline Silva

Presidente da Comissão Organizadora
Secretária Regional da SBQ-MG

Celso de Oliveira Rezende Jr.

Presidente da Comissão Científica
Vice-secretário Regional da SBQ-MG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS

20, 21 E 22 DE OUTUBRO DE 2023

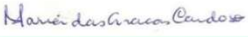
35º ENCONTRO REGIONAL DA
SOCIEDADE BRASILEIRA DE
QUÍMICA EM MINAS GERAIS

CERTIFICAMOS QUE

Gabriel Comini de Assis

realizou a apresentação em forma de PAINEL do trabalho intitulado "Desempenho eletroquímico de eletrodos compósitos baseados em PANI/Ce-UIO-66 para aplicação em supercapacitores", de autoria de Gabriel C. de Assis, Luana S. de Oliveira, Wallace Pim, Muralee Murugesu, Rodrigo L. Lavall, Paulo F. R. Ortega, João Paulo C. Trigueiro, no 35º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química em Minas Gerais, realizado nos dias 20, 21 e 22 de outubro de 2023, na Universidade Federal de Lavras.

Lavras, 23 de outubro de 2023.



MARIA DAS GRAÇAS CARDOSO
Presidente da Comissão Organizadora



MARIO CÉSAR GUERREIRO
Presidente da Comissão Científica