

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**THIAGO TAKESHI OBANA**

**Armazenamento de energia em eletrólitos  
altamente concentrados: um estudo interfacial**

Versão corrigida da tese defendida  
São Paulo

Data do Depósito na SPG: 09/08/2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

### Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e  
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:  
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

Obana, Thiago Takeshi

O12 a Armazenamento de energia em eletrólitos altamente concentrados:  
um estudo interfacial / Thiago Takeshi Obana. - São Paulo, 2021.  
155 p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São  
Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Torresi, Roberto Manuel.

1. Eletroquímica: Armazenamento de energia. 2. Water-in-salt  
Electrolyte (WiSE). 3. Microbalança de cristal de quartzo. 4.  
polipirrol. 5. Azul da Prússia. I. T. II. Torresi, Roberto Manuel,  
orientador.

541.37 CDD

THIAGO TAKESHI OBANA

**Armazenamento de energia em eletrólitos  
altamente concentrados: um estudo interfacial**

*Tese apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de São Paulo para  
obtenção do Título de Doutor em Química*

*Orientador: Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi*

São Paulo  
2021





Dedico esta tese aos meus pais, minha avó, minhas irmãs e a todos aqueles que torceram por mim.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter tido saúde, pela família, amigos e oportunidades que me apareceram.

Agradeço aos que colaboraram comigo nesta tese, provendo-me um enorme aprendizado: Prof. Dr. Roberto Torresi, orientador desta tese, Dra. Marina Leite e Dr. Vitor Martins. Em especial à Marina, amiga e companheira de bancada, que sintetizou o azul da Prússia, bem com os análogos, e ao Vitor que, como o cauteloso Virgílio a Dante, guiou-me nos momentos mais críticos desta jornada e a quem devo o pouco que consegui.

Agradeço à professora Susana Torresi e aos colegas do LME, com quem convivi e aprendi desde a minha iniciação científica até o presente momento: Susy, Dex, Renan, Lucas, Rafa, Maria, Breno, Pinguim, Carmine, Vitinho, Shoyu, Bruno, Helô, Igor, Herbert, Fabian, Rubens, Cipriano, William, Aruã, Jota, Jadielson, Nedher e Suellen Takahashi. Aos demais colegas que me escaparam à mente, meu perdão e agradecimento. Aos ICs, vigorosos, barulhentos e dedicados: Dife, Don, Primo, Maju, Bia, Subs e Ignatti. Meus agradecimentos à Aline pelo suporte técnico e minutos de prosa.

Agradeço o profissionalismo e dedicação dos alunos de iniciação com quem trabalhei: Rafael Yukio, Julia Pedrotti e Pedro Hauy.

Agradeço aos colegas com quem primeiro aprendi eletroquímica e muito me diverti: Renan Critelli, Andre Frank e Vinicius Primo.

Agradeço ao Conan e a Camila, pela amizade, que me abriram as portas de suas casa e vida.

Aos amigos-mestres que a FFLCH me deu Adriano Scatolin e Marcelo Fernandes.

Ao meu irmão mais velho *mezzo*-italiano Tiago Napoli pelo companheirismo, amizade e piadas péssimas intercaladas com latim clássico.

Ao idiossincrático Professor Paulo Teng, que me incutiu o gosto pela Físico-Química e que, em almoços recheados com Bach, Mozart, Espinoza, Literatura, Termodinâmica, História e Arte, compartilhou sua visão de mundo comigo. Com quem aprendi *Mah-Jong* e Eletroquímica. Agradeço por me lembrar, mesmo já tendo partido, que tenho uma massa cinzenta e não devo temer usá-la.

Agradeço a bolsa que a CAPES me concedera, e a que a FAPESP (2017/10046-9) me concedeu, bem como ao processo FAPESP 2015/26308-7 e ao CNPq.

Por fim, agradeço à egrégia que avaliou esta tese e aos demais que, pelo motivo que for, a leram.

“Πολλὰ μεταξὺ πέλει κυλικός , καὶ χείλεος ἄρκου”

Muitas coisas podem se suceder entre o cálice e a ponta dos lábios

Paladas, Antologia grega, livro 10 cap. 32, tradução nossa.

## RESUMO

Obana TT. **Armazenamento de energia em eletrólitos altamente concentrados: um estudo interfacial**. 2021. p.155. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O atual cenário energético e ambiental tem levado a sociedade a repensar novas fontes de energia, como alternativa aos combustíveis fósseis. Além disso, surge também a necessidade de novos modos de armazenamento energético que disponham de elevadas densidades de energia e potência. Para tal, convém a escolha dos materiais eletródicos (positivo/negativo) e do eletrólito. Neste contexto, se enquadram os capacitores eletroquímicos (CE). Diferentemente das baterias, tais materiais retêm energia proveniente do carregamento eletrônico da dupla camada elétrica (eletrodo/solução) e, em alguns casos, de processos faradaicos rápidos ou pseudocapacitivos. Outra diferença entre os CE e as baterias é a quantidade de energia armazenada (densidade de energia) e a potência média de cada dispositivo. Enquanto os capacitores possuem uma baixa densidade de energia e elevada potência, as baterias são capazes de fornecer potências medianas. No entanto, tanto no caso das baterias e especialmente para os capacitores, o eletrólito continua sendo escolha crítica, uma vez que orgânicos têm tido a preferência. Dada a necessidade de opções seguras e ecologicamente corretas, convém se empregar eletrólitos aquosos. Apesar da janela eletroquímica limitada a ~ 1.0 V, os eletrólitos aquosos são preferenciais. Neste contexto os ditos *Water-in-Salt Electrolyte (WiSE)*, eletrólitos aquosos altamente concentrados, despontam como interessante alternativa visto a expansão da janela eletroquímica de alguns sistemas para além de 2.0 V. Deste modo, no presente estudo, empregando-se polímeros condutores, como o polipirrol e o PEDOT (polietilenodioxítiofeno), um análogo de cobre do azul da Prússia e materiais carbonáceos como materiais ativos, capacitores eletroquímicos e dispositivos híbridos com janelas eletroquímicas superiores a 2.0 V, operando em WiSE, foram obtidos. Ademais, valendo-se da técnica de microbalança eletroquímica com cristal de quartzo com dissipação (do inglês *EQCM-D*), estas interfaces em WiSE e em eletrólito diluído foram estudadas.

**Palavras-chave:** *Water-in-salt Electrolyte (WiSE)*; microbalança de cristal de quartzo; polipirrol; armazenamento de energia; azul da Prússia

## ABSTRACT

Obana TT. **Energy storage in highly concentrated electrolyte: an interfacial study.** 2021. p.155. PhD Thesis -Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The current energy and environmental scenario has led society to rethink new energy sources, as an alternative to fossil fuels. Moreover, there is the demand for new modes of energy storage, which have high energy and power densities. In this sense, the suitable choice of electrode materials (positive/negative) and electrolyte is critical. In this context, electrochemical capacitors (EC) are included. Unlike batteries, such devices retain energy from the electrostatic charge/discharge of the electrical double layer (electrode/solution) and, in some cases, from fast faradaic or pseudo-capacitive processes. Another difference between EC and batteries relies on the amount of stored energy (energy density) and the average power density of each device. While capacitors display a low energy density and a high power density; the batteries, on the other hand, are capable of providing medium power density. However, for batteries and especially for capacitors, electrolyte remains a critical choice, as organics ones have been preferred. Given the need for safe and environmentally correct options, it is advisable to use aqueous electrolytes. Despite the narrow electrochemical window limited to  $\sim 1.0$  V, aqueous electrolytes are preferred. In this way, the so-called Water-in-Salt Electrolyte (*WiSE*), which consists in highly concentrated aqueous electrolytes, emerge as an interesting alternative given the expansion of the electrochemical window of some systems beyond 2.0 V. Thus, in the present study, using conductive polymers, such as polypyrrole and PEDOT (polyethylenedioxythiophene), copper-based Prussian blue analogue and carbonaceous materials as active electrode materials, electrochemical capacitors and hybrid devices with electrochemical windows greater than 2.0 V, operating on *WiSE*, were obtained. Furthermore, using the electrochemical crystal quartz microbalance with dissipation (EQCM-D), these interfaces in *WiSE* and in diluted electrolyte were studied.

**Key-words:** *Water-in-salt electrolyte (WiSE); Electrochemical Quartz Crystal Microbalance -Dissipation (EQCMD); Polypyrrole; Prussian Blue; energy storage*

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área superficial
AF	Do inglês, <i>Auto Focus</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
$C_t$	Capacidade teórica
C	Capacitância
CEDCE	Capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica
CB	Do inglês, <i>carbon black</i>
CA	Carvão ativado
CDG	Carga-descarga galvanostática
CuHCF	Hexacianoferrato de Cobre
DVA	Do inglês, <i>Dynamovoltammetric analysis</i>
DMC	Dimetilcarbonato
DBS	Ânion dodecilbenzenosulfonato
EC	Etilenocarbonato
EDOT	etilenodioxitiofeno
EQCM-D	Do inglês, <i>electrochemical crystal quartz microbalance with dissipation</i>
EQCM	Do inglês, <i>electrochemical crystal quartz microbalance</i>
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
$G''$	Módulo de perda
GF/F	Do inglês, Glass Fiber/Filter
LiTFSI / LiTf <sub>2</sub> N	Bis(trifluorometanosulfonil)imidato de lítio
LiPF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato de lítio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NMP	N-metil-pirrolidona
NMC	Níquel-mangânês-cobalto
OLC	Óxido de lítio cobalto
OCP	Do inglês, <i>open circuit potential</i>
PC	Polímero condutor
PBA	Do inglês, <i>Prussian Blue Analoges</i>
PPy	Polipirrol
PFA	Perfluoroalcoxi

PPy(DBS)	Polipirrol dopado com dodecilbenzenosulfonato
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PTFE	Politetrafluoretileno
QCM	Do inglês, Crystal Quartz Microbalance
RMN	Ressonância magnética nuclear
RCQ	Ressonador de cristal de quartzo
<i>SiWE</i>	Do inglês, <i>Salt in Water Electrolyte</i>
VC	Voltametria cíclica
v	Velocidade de varredura
<i>WiSE</i>	Do inglês, <i>Water in Salt Electrolyte</i>
$\Delta f/n$	Variação de frequência do harmônico de ordem n normalizada pela ordem do harmonico
$\Delta D_n$	Variação de dissipação do harmônico de ordem n
$\Delta\alpha$	Ângulo de deslocamento
$\eta$	viscosidade
$\xi$	Número de mols trocados



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	Capacitores eletroquímicos e baterias	14
1.1.1	Baterias: aspectos gerais	14
1.1.2	Capacitores eletroquímicos	29
1.2	Eletrólitos aquosos “Salt in Water” e “Water in Salt”	36
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>41</b>
2.1	Objetivos Específicos	41
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>42</b>
3.1	Capacitor eletroquímico baseado em PPy e PEDOT nanoestruturados empregando eletrólito <i>WiSE</i>	42
3.1.1	Síntese dos polímeros condutores	42
3.1.2	Preparação dos eletrodos e do eletrólito	43
3.1.3	Ensaio eletroquímicos	43
3.2	Estudo da interface de PPy em eletrólito <i>WiSE</i>	46
3.2.1	Breve introdução à técnica de microbalança de cristal de quartzo com dissipação (EQCM-D)	46
3.2.2	Ensaio com microbalança de cristal de quartzo com dissipação (EQCM-D)	55
3.2.3	Ensaio dínamo-voltamétricos com filmes de PPy(DBS)	57
3.3	Dispositivo baseado em análogo de azul da Prússia de cobre e PPy(DBS)	60
3.3.1	Síntese do análogo de azul da Prússia com cobre (CuHCF)	60
3.3.2	Caracterização e ensaio eletroquímicos	60
3.3.3	Ensaio em EQCM-D	61
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>62</b>
4.1	Capacitor eletroquímico baseado em PPy e PEDOT nanoestruturados empregando eletrólito <i>WiSE</i>	62
4.1.1	Preâmbulo	62
4.1.2	Resultados e discussões	63
4.1.3	Conclusões parciais	74
4.2	Estudo da interface de PPy em eletrólito <i>WiSE</i>	75

4.2.1	Preâmbulo	75
4.2.2	Resultados e discussões	77
4.2.3	Conclusões parciais	89
<b>4.3</b>	<b>Dispositivo baseado em CuHCF e PPy(DBS)</b>	<b>90</b>
4.3.1	Preâmbulo	90
4.3.2	Resultados e discussões	91
4.3.3	Conclusões parciais	106
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>107</b>
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>108</b>
<b>7</b>	<b>APÊNDICE – DADOS COMPLEMENTARES AO CAPÍTULO 4.2 DESTA TESE.</b>	<b>130</b>
<b>8</b>	<b>ANEXO A – LICENÇAS /PERMISSÕES PARA USO DAS IMAGENS.</b>	<b>142</b>
<b>9</b>	<b>SÚMULA CURRICULAR</b>	<b>152</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CAPACITORES ELETROQUÍMICOS E BATERIAS

Capacitores eletroquímicos e baterias são dispositivos de armazenamento eletroquímico que dispõem de três componentes cruciais: eletrodo positivo, negativo e o eletrólito. Contudo, estes dispositivos armazenam energia oriunda de processos distintos. As baterias convertem a energia presente nas ligações químicas de seus materiais ativos diretamente em energia elétrica, por meio de processos faradaicos de oxidação e redução(1). Ou seja, ocorre a transferência de carga entre um material e outro por intermédio de um circuito elétrico externo, com o eletrólito atuando como condutor iônico, fechando eletricamente o circuito. Os capacitores eletroquímicos, por sua vez, estocam energia de modo distinto, seja por meio do carregamento eletrostático da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução ou via processos faradaicos “rápidos”, ditos pseudocapacitivos(1,2). Assim, dada a natureza específica destes dispositivos, cada um deles possuirá assinaturas eletroquímicas próprias e determinados tipos de materiais ativos e eletrólitos, conforme se detalhará nas próximas seções.

### 1.1.1 Baterias: aspectos gerais

Apesar de uma bateria, efetivamente, ser um conjunto de células conectadas em série ou em paralelo, dependendo das tensões e capacidades desejadas, é comum a célula eletroquímica individual ser tratada como bateria(3). Enquanto dispositivos de armazenamento de energia, convém que as baterias disponham de elevada densidade de energia ( $E$ , equação 1) e baixa densidade de potência ( $P$ , equação 2), pois se deseja que substancial quantidade de carga seja fornecida em longo intervalo de tempo(3,4).

$$E = \int_{q_1}^{q_2} V(q) dq \quad (1)$$

$$P = \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad (2)$$

A equação 1 mostra que a densidade de energia é definida como a integral da tensão de operação da bateria ( $V(q)$ ) ao longo do estado de carga  $q_1$  e  $q_2$ . Na equação 2, tem-se que  $\Delta E$  é a variação na densidade de energia liberada/fornecida pela bateria no intervalo de tempo  $\Delta t$ . Deste modo, analisando a equação 1, tem-se a impressão de que apenas a tensão de operação da bateria desempenha um papel importante na densidade de energia estocada pelo dispositivo. Contudo, a escolha dos materiais que compõem os eletrodos positivos e negativos é capital. Esta escolha considera fatores como abundância natural, processamento que cause pouco impacto ambiental, reciclabilidade, baixo custo e a capacidade de carga específica teórica do material eletrodico ( $C_t$ )(5). A grandeza  $C_t$ , conforme mostra a equação 3, relaciona a quantidade de elétrons envolvidos no processo redox, em relação à massa molar do material.

$$C_t = \frac{nF}{3.6 \times M} \quad (3)$$

Na equação 3,  $n$  é o número de mols de elétrons transferidos,  $F$  a constante de Faraday e  $M$  a massa molar do material. Deste modo, dado o seu elevado  $C_t$  (3860 mA.h kg<sup>-1</sup>), baixa densidade (0.59 g cm<sup>-3</sup>) e o menor valor de potencial padrão de redução (-3.04 V vs EPH), o lítio se constitui o principal material para baterias, já que viabiliza dispositivos com tensões de operação e capacidades específicas expressivas. Outro elemento candidato para a confecção de baterias é o sódio. Apesar de sua baixa  $C_t$  (1165 mA h g<sup>-1</sup>) e elevado potencial padrão de redução (-2.71 V vs EPH), em relação ao lítio, o sódio é mais abundante(6).

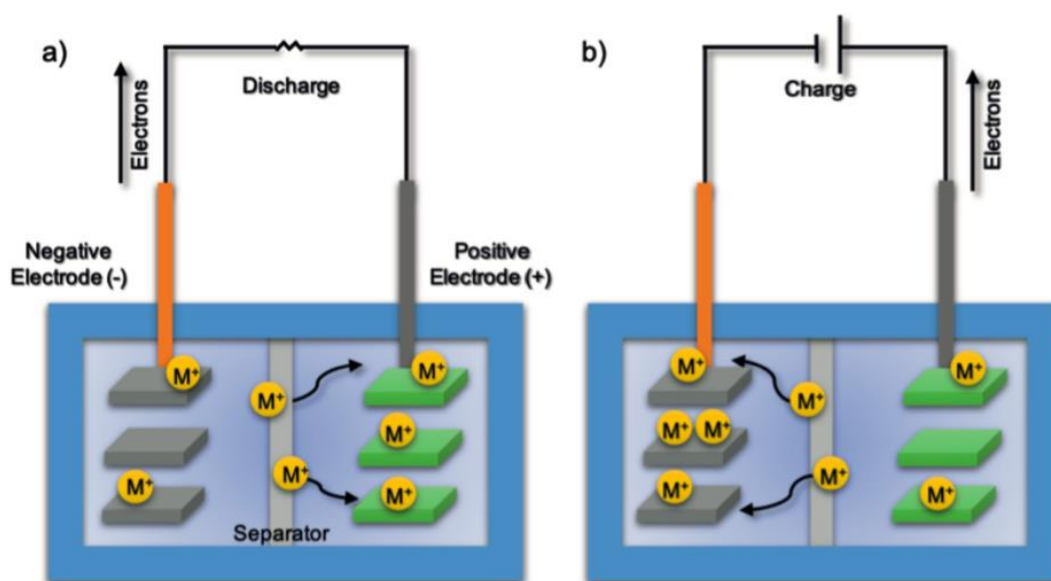
Ante a isso, busca-se materiais que viabilizem baterias, em especial recarregáveis, que operem com tais metais. Apesar da ampla disponibilidade comercial de baterias recarregáveis de chumbo-ácido, níquel-cádmio, níquel-hidreto metálico, as baseadas em metal-íon, em especial lítio, têm contribuído majoritariamente para a expansão dos dispositivos eletrônicos portáteis(3,7).

As baterias recarregáveis operam devido à ocorrência de reações eletroquímicas reversíveis nos eletrodos positivo e negativo, conforme ilustra a figura

1 para uma bateria genérica do tipo metal íon  $M^+$ . Durante a descarga, o eletrodo positivo recebe os elétrons oriundos do eletrodo negativo, bem como os íons  $M^+$  da solução(6).

Mediante a aplicação de corrente elétrica por uma fonte externa, o processo se reverte, as espécies  $M^+$  saem do eletrodo positivo, concomitantemente aos elétrons, inserindo-se no eletrodo negativo.

Basicamente, durante o processo de carga/descarga do dispositivo, o material eletródico pode apenas atuar como “hospedeiro” do íon oriundo da solução ou pode formar ligações químicas entre tais, caracterizando os fenômenos de intercalação e transformação, respectivamente(8). Como estas reações dependem do tipo de material eletródico empregado, convém apresentar os principais materiais de intercalação e transformação para eletrodos positivos e negativos de baterias recarregáveis de íon-lítio, conforme se fará adiante.



**Figura 1:** Esquema de uma bateria metal-íon ( $M^+$ ) durante a descarga (a) e a recarga (b), imagem obtida da referência (6) sob a licença *Creative Commons* do tipo BY (*link* da licença disponível no apêndice da presente tese)

#### 1.1.1.1 Eletrodos negativos

O eletrodo negativo de uma bateria de íon-Li é aquele que durante o processo de descarga galvanostática sofre oxidação, cedendo os íons  $Li^+$  para o eletrólito, bem como elétrons para o circuito(6). Durante o processo reverso (redução), pode ocorrer

a intercalação dos íons  $\text{Li}^+$  na estrutura cristalina (intercalação) ou a formação de ligas com o material eletródico (transformação).

Seja qual for o caso, durante o processo de carregamento, o eletrodo negativo pode atingir uma faixa de potenciais no qual ocorre a redução do eletrólito e a formação de uma camada protetora denominada *SEI* (do inglês, *solid electrolyte interphase*)(9). Tal camada, conforme observado por Peled(9), é um isolante eletrônico, porém um condutor iônico, atuando como um eletrólito sólido. O entendimento da *SEI* é complexo, pois depende de parâmetros como a natureza do material eletródico e do eletrodo.

Como se deseja dispositivos com ampla tensão de operação, ou seja, eletrodos negativos com faixas de potenciais menores e, positivos com faixas de potenciais maiores, a formação deste tipo de camada de passivação torna-se um fator crítico.

Tradicionalmente os primeiros eletrodos positivos para baterias de íon-Li eram constituídos pelo próprio Li metálico. Conforme dito anteriormente, sua baixa densidade e elevada capacidade específica o tornam um material interessante no âmbito científico e econômico. Contudo, algumas baterias foram inviabilizadas devido à deposição de Li dendrítico ao longo de inúmeros ciclos de carga/descarga galvanostática(10). Tal fenômeno leva à degradação do eletrodo e à formação de curtos-circuitos internos, comprometendo a segurança da bateria. Deste modo, convém o trabalho com os materiais de intercalação e/ou transformação(6,11).

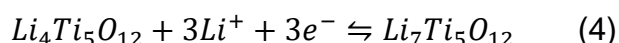
Dentre os materiais de intercalação, destacam-se os materiais carbonáceos e alguns óxidos de metais de transição. Primeiramente, os compostos de intercalação foram concebidos para atuarem como eletrodos positivos acompanhados do Li metálico como eletrodo negativo. Contudo, os problemas de segurança e estabilidade de dispositivos baseado em Li metálico, levou à procura por eletrodos negativos alternativos, tais quais os materiais de intercalação.

O grafite se constitui um dos principais materiais para eletrodos negativos de intercalação sendo, juntamente com o  $\text{LiCoO}_2$  como eletrodo positivo, componente da primeira bateria recarregável de íon-Li, desenvolvida pela Sony em 1991(12). O grafite apresenta uma capacidade específica teórica de  $373 \text{ mA h g}^{-1}$ , porém, durante o funcionamento do dispositivo, ocorre a formação da *SEI*. Alguns autores afirmam que cerca de 10% da capacidade específica é perdida irreversivelmente durante o primeiro ciclo(11).

Ao longo da ciclagem, a *SEI* engrossa, comprometendo a intercalação de  $\text{Li}^+$  e impedindo que toda capacidade específica do material seja aproveitada. Além disso, as mudanças de volume associadas à intercalação/desintercalação de  $\text{Li}^+$  podem levar ao rearranjo estrutural da *SEI*, sendo um dos principais fatores de degradação das baterias comerciais de íon-Li(13,14).

Estes problemas de instabilidade da *SEI* têm sido contornados empregando-se eletrólitos cujos solventes são misturas de etilenocarbonato, dimetilcarbonato, dimetoxietano ou 1,3-dioxolano. Além disso, revestir o grafite com óxidos de metais de transição ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , por exemplo)(15) tem se provado um modo de conferir estabilidade mecânica ao eletrodo. Ademais, estudos recentes, empregando irradiação por micro-ondas para modificação do grafite, têm produzido eletrodos com capacidade de  $370 \text{ mA h g}^{-1}$  ao longo de 400 ciclos de carga e descarga. Além do grafite, alguns tipos de carbono, denominados *hard carbons*, são estudados como materiais para eletrodos negativos(6).

Dada esta instabilidade da *SEI* formada no grafite, bem como a deposição de lítio devido ao baixo potencial de intercalação de  $0.1 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), os titanatos de lítio ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) despontam como uma boa alternativa. Dispondo de um potencial de litiação mais elevado ( $1.55 \text{ V}$  vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) e capacidade específica teórica de  $175 \text{ mA h g}^{-1}$  (16), correspondente à intercalação de 3 íons  $\text{Li}^+$ , conforme a equação 4, os titanatos de lítio também são conhecidos por sofrerem pouca deformação volumétrica ao longo dos processos de carga/descarga galvanostática(6,17).

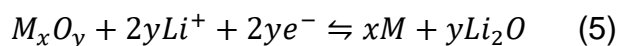


Contudo, os titanatos de lítio possuem baixa condutividade eletrônica ( $\sim 10^{-8}$ – $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ ) e a difusão dos íons  $\text{Li}^+$  ao longo dos canais do material é lenta ( $\sim 10^{-8}$ – $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )(16). Deste modo, algumas estratégias têm sido empregadas visando melhorar a performance eletroquímica deste material. A nanoestruturação do material, bem como a formação de compósitos nanoestruturados com grafite têm se mostrado eficientes para elevar a difusão dos íons  $\text{Li}^+$  (17).

Alguns outros óxidos, como os de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e os de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), têm sido cogitados como forma de se empregar materiais com elevada capacidade específica ( $330$  e  $220 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectivamente). Contudo, estes materiais ainda se constituem como tecnologias em estudo(11).

Dadas estas limitações dos eletrodos de intercalação, convém se trabalhar com os eletrodos de transformação. Nestes há a formação de uma ligação química entre o lítio e o material eletródico. Tais materiais são opções interessantes, pois tendem a viabilizar eletrodos com capacitâncias específicas maiores do que os de intercalação. Portanto, convém destacar os óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), o estanho e seu óxido ( $\text{Sn}$ ,  $\text{SnO}_2$ ) e o silício ( $\text{Si}$ )(8,11).

Em geral, durante a redução de alguns óxidos de metais de transição ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ), íons  $\text{Li}^+$  podem participar do processo, para que a carga seja compensada, conforme a equação 5(6,8).



No caso dos óxidos de ferro, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) são materiais convenientes, devido as suas abundâncias naturais, seus baixos custos e suas baixas toxicidades, além das elevadas capacidades específicas ( $1007 \text{ mA h g}^{-1}$  para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $926 \text{ mA h g}^{-1}$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Contudo, a baixa condutividade eletrônica destes compostos, as deformações estruturais ( $\sim 100\%$  de expansão) e a agregação do ferro durante a carga/descarga galvanostática limitam a performance destes materiais(18). Algumas estratégias como compósitos com carbonos grafiticos e a nanoestruturação têm rendido materiais mais estáveis. A saber, algumas magnetitas nanoestruturadas na forma de nanofios e nanoagulhas exibiram elevada estabilidade ( $\sim 900 \text{ mA h g}^{-1}$  durante 50 a 150 ciclos de carga/descarga) a baixas correntes(19,20).

Apesar de não serem óxidos de metais de transição,  $\text{Si}$ ,  $\text{Sn}$  e  $\text{SnO}_2$  despontam como materiais promissores dada suas elevadas capacidades específicas teóricas, com destaque para o  $\text{Si}$  ( $3600 \text{ mA h g}^{-1}$ )(6). A rigor, o fato do lítio durante a redução formar ligas intermetálicas com tais materiais faz com que estes sejam chamados de materiais de liga (do inglês, *alloy electrode materials*). Contudo, estes eletrodos são extremamente suscetíveis à degradação volumétrica, durante a litiação/delitiação. Estudos mostram a formação de fraturas, perda de contato elétrico e pulverização do eletrodo, resultando em rápida queda de capacidade(8,11). Porém diferentes abordagens têm sido exploradas na solução destes problemas, a maioria envolvendo nanoestruturação e formação de core-shell com materiais carbonáceos (21,22).



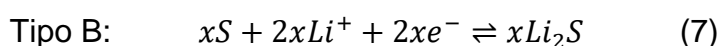
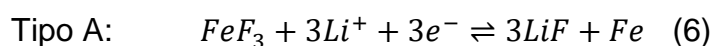
### 1.1.1.2 Eletrodos positivos

O eletrodo positivo de uma bateria é aquele que durante a descarga do dispositivo recebe os íons oriundos da solução, acompanhado da perda de elétrons(6). Em termos de eletrodos positivos, tal como para os negativos, destacam-se os de intercalação e os de transformação.

Conforme observado na seção anterior, os materiais de transformação, em geral, dispõem de elevadas capacidades específicas, pois seus processos redox envolvem de 2 a 3 átomos de Li(6). Já os compostos de intercalação são considerados os “calcanhares de Aquiles” das baterias de íon-lítio, pois os materiais mais comuns apresentam capacidades menores do que os dos ânodos(11). Um exemplo desta assimetria é a diferença entre as capacidades do óxido de lítio cobalto (LiCoO<sub>2</sub>, OLC), 168 mA h g<sup>-1</sup>, e o ânodo de grafite, 372 mA h g<sup>-1</sup>, que compõem a tradicional bateria de íon-Li recarregável desenvolvida pela Sony em 1991(12,23). Ademais, o elevado custo socioeconômico e ambiental do cobalto, componente fundamental dos principais cátodos, também se configura um desafio.

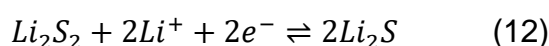
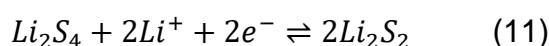
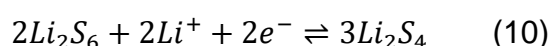
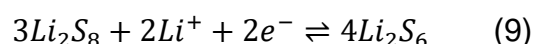
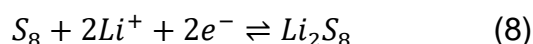
#### 1.1.1.2.1 Eletrodos positivos de transformação

Os eletrodos positivos de transformação para as baterias de íon-Li apresentam dois tipos de reação, A e B, dependendo do material(8):



Conforme representado na equação 6, as reações de tipo A ocorrem nos haletos de metais de transição, como o FeF<sub>3</sub>, ao passo que as do tipo B, em elementos não metálicos como os calcogênios (S, Se e Te) ou o iodo(8,11). Dentre estes eletrodos de transformação, os considerados mais promissores são os baseados em enxofre e FeF<sub>3</sub>.

O enxofre desponta como um material interessante dada a sua elevada capacidade específica teórica de 1672 mAh g<sup>-1</sup> e fatores como baixos custo, toxicidade, abundância natural e a possibilidade de ser recuperado de descartes industriais. Vale ressaltar que os processos redox do enxofre não são tão simples, conforme descrito na equação 7, já que a reação envolve a formação de oligômeros de enxofre, equações 8-12(6):



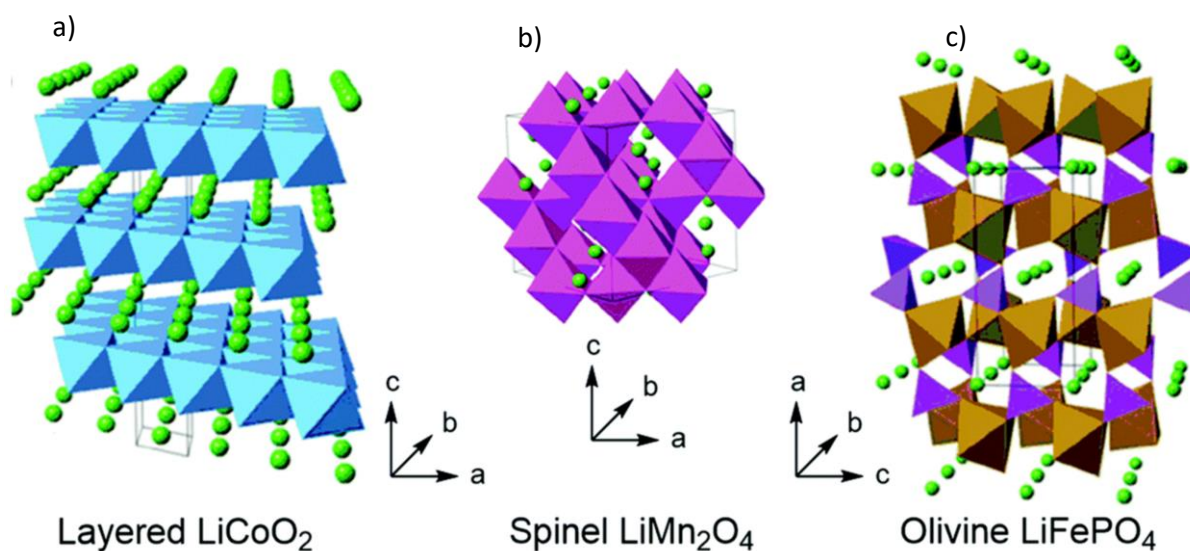
As espécies formadas nas equações de 8 a 10 são solúveis nos eletrólitos de baterias. Deste modo, logo que são formadas na superfície do eletrodo, dissolvem-se no eletrólito e chegam ao eletrodo negativo para lá serem oxidadas à espécies de cadeias curtas, que, por sua vez, são reduzidas novamente no eletrodo positivo, caracterizando o efeito “*shuttle*” (do inglês, transporte(11)). Este é responsável pela baixa eficiência coulômbica de alguns eletrodos positivos de enxofre. Ademais, o processo de litiação leva à expansão volumétrica do enxofre (~ 80%), comprometendo a integridade do eletrodo. Para contornar este problema, algumas estratégias, tais como o encapsulamento de enxofre nano- e microestruturado em materiais carbonáceos(24) e o uso de *MOF's* (do inglês, *metal organic framework*) são empregadas. Vale ressaltar que os *MOF's* são materiais cristalinos formados pela junção de centros metálicos com ligantes orgânicos, de modo que diversas estruturas e arquiteturas podem ser obtidas. O emprego de determinando *MOF* com enxofre aprisionado viabilizou um eletrodo com capacidade de 1000 mA h g<sup>-1</sup>, em baixas correntes(6).

Por fim, vale ressaltar que o FeF<sub>3</sub> também é um material eletródico interessante, apesar da sua baixa capacidade específica teórica 712 mA h g<sup>-1</sup>. Contudo, fatores como expressiva histerese nos perfis de carga/descarga galvanostática e a rápida deterioração do eletrodo ao longo de 10 ciclos no intervalo de 1.0 a 4.5 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li), onde ocorre o fenômeno de transformação com o Li (25), dificultam o emprego deste material. O uso de compósitos com carbono e a adição de

alguns dopantes ao  $\text{FeF}_3$  têm ajudado a aumentar a sobrevida dos dispositivos baseados em  $\text{FeF}_3$  (26).

### 1.1.1.2.2 Eletrodos positivos de intercalação

Os cátodos baseados em materiais de intercalação foram concebidos nos anos 70 por Whittingham(6,23,27). Primeiramente, compreendiam os calcogênios de metais, como o  $\text{TiS}_2$  e nos anos 80, graças a Goodenough (Nobel 2019), o  $\text{LiCoO}_2$ . A partir de então uma gama de materiais surgiram tais como os óxidos de espinélio ( $\text{LiM}_2\text{O}_4$ ,  $M = \text{Mn, Ni, Co}$ ), fosfatos de olivinas ( $\text{LiMPO}_4$ ,  $M = \text{Fe, Co, Ni e Mn}$ ) e os óxidos de metais de transição mistos ricos em níquel(11,28). Dentre os materiais de intercalação, o  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ) é o mais comum, pois integrou a primeira bateria de íon-Li recarregável comercial desenvolvida pela Sony em 1991(12). No OLC, os átomos de cobalto e lítio ocupam os sítios octaédricos em camadas alternadas, formando uma simetria hexagonal, conforme mostra a figura 2a(27).



**Figura 2:** a) Estrutura cristalina do óxido de  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com estrutura de espinélio c)  $\text{LiFePO}_4$  com estrutura de olivina d) densidade de energia dos principais materiais para eletrodos positivos em baterias de íon-lítio. Figura adaptada da referência (29) sob a licença *Creative Commons* do tipo BY 4.0 (*link* da licença disponível no apêndice da presente tese)

Apesar da ampla janela eletroquímica do OLC (3.8 V vs. Li<sup>+</sup>/Li) e elevados valores de capacidade específica teórica (270 mA h g<sup>-1</sup>) e volumétrica (1364 mA h cm<sup>-3</sup>), os cátodos baseados em tal material apresentam alguns problemas de estabilidade mecânica. Ensaio *ex-situ* indicam uma reversibilidade de litiação/delitiação de 50%, reduzindo a capacidade específica útil do material para 140 mAh g<sup>-1</sup>(30). Além disso, o estresse mecânico do OLC ao longo de ciclos de carga/descarga galvanostáticas acarretam alterações estruturais irreversíveis. Medidas de microscopia Kelvin(11) indicam que, logo nos primeiros ciclos, há um aumento no contorno de grão das partículas de OLC, acompanhado da queda no potencial de superfície e perda de contato da ponta juntamente com a queda na capacidade do eletrodo. Observações similares são obtidas a partir de medidas de microscopia atômica de transmissão que, analisando o eletrodo de LiCoO<sub>2</sub> após a carga/descarga galvanostática, exibem grande quantidade de defeitos e fraturas que não são observadas por medidas de difração de raios X(31). Juntamente a estes problemas estruturais, há a questão econômica, o cobalto é um metal caro e pouco abundante apesar de garantir a boa condutividade eletrônica no material(6). Deste modo, convém buscar óxidos de metais de transição de intercalação sem cobalto ou com baixo teor dele. Pode-se destacar, então, alguns materiais como óxidos de espinélio (LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M = Mn, Ni, Co).

O LiMnO<sub>2</sub>, desenvolvido por Thackeray e colaboradores nos anos 80(32), apresenta uma capacidade específica de 148 mA h g<sup>-1</sup>, destacando-se como uma alternativa mais barata e sustentável ao LiCoO<sub>2</sub>(33). Na estrutura cristalina do LiMnO<sub>2</sub>, os átomos de Li se localizam nos sítios tetraédricos 8a e os átomos de Mn nos sítios 16d, em uma matriz cúbica de face centrada dos oxigênios(27), conforme ilustra a figura 2b. Este arranjo provém canais de difusão para os íons Li<sup>+</sup> ao longo das vacâncias dos espinélio. Contudo, os eletrodos contendo LiMnO<sub>2</sub> sofrem queda de capacidade ao longo de ciclos de carga/descarga, em potenciais próximos à 4 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li), devido a fatores como efeito Jahn-Teller em estados pouco litados, dissolução do Mn e instabilidade do eletrólito orgânico em potenciais superiores à 4 V (11). Algumas estratégias como a nanoestruturação, em especial na forma de nanofios de LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, têm-se mostrado eficientes em abrandar as fraturas destes eletrodos(34). Além disso, o emprego de dopantes como o Co, o Fe e o Ni(11) parece suprimir o efeito Jahn-Teller, estabilizando a estrutura em espinélio. Dentre tais, alguns dopados com Ni têm se mostrado promissores, como o LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, em especial para baterias de elevada tensão, em virtude da sua janela de ~4.7 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li) e

estabilidade mediante ciclagem.(11) A incorporação de metais de transição na forma de dopantes também estabiliza os ditos óxidos de níquel-lítio ( $\text{LiNiO}_2$ ).

Sintetizados nos anos 50, os óxidos de níquel-lítio se destacam graças às reações redox do níquel ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ ), mas se degradam facilmente durante intercalação/desintercalação de  $\text{Li}^+$ (27). Deste modo, recorre-se à síntese destes óxidos de níquel-lítio dopados com cobalto e manganês. Tais são cunhados como NMC (níquel-manganês-cobalto), conforme a estequiometria. Ohzuku(35), sintetizou o (NMC)-111,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , que exhibe capacidades de  $200 \text{ mA h g}^{-1}$ . Todavia, como observado para os OLC, o cobalto é caro e pouco abundante e, logo, convém se trabalhar com os óxidos de metais de transição ricos em Ni, em especial os NMC.

Esta classe de materiais apresenta boa reversibilidade na intercalação/desintercalação de  $\text{Li}^+$  e expressiva capacidade ( $190 - 200 \text{ mA h g}^{-1}$ )(11). Porém, fatores como as transformações estruturais oriundas do processo de mistura de cátions durante a litiação/deslitiação, o colapso estrutural devido ao estado de oxidação do Ni e o tensionamento da rede devido ao desprendimento de  $\text{O}_{2(g)}$  oriundo do oxigênio da rede dificultam o amplo emprego destes materiais(11,27). Basicamente, o fenômeno de mistura de cátions está ligado à substituição dos íons  $\text{Li}^+$  pelos  $\text{Ni}^{2+}$  na rede cristalina, devido ao tamanho similar de ambos os íons,  $0.76 \text{ \AA}$  e  $0.67 \text{ \AA}$ , respectivamente. A elevada tensão de operação deste tipo de eletrodo  $\sim 4.3 - 4.5 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), leva ao desprendimento de oxigênio da estrutura cristalina e o respectivo colapso da rede, além da degradação do eletrólito(27). Aliás, como os demais cátodos citados, apresenta pouca estabilidade térmica(11,27).

Em contrapartida, os fosfatos com estrutura de olivinas, também conhecido como fosfo-olivinas, ( $\text{LiMPO}_4$ ,  $M = \text{Fe, Co, Ni e Mn}$ ), dispõem de elevadas estabilidade térmica e capacidade teórica (entre  $167$  e  $171 \text{ mA h g}^{-1}$ )(36). Nas respectivas estruturas cristalinas, os íons  $\text{Li}^+$  e  $M^{2+}$  se localizam em sítios octaédricos e os átomos de P nos sítios tetraédricos, conforme a figura 2c. As tensões de operação dos eletrodos de fosfo-olivinas variam entre  $3.45 \text{ V}$  a  $4.8 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), contudo a difusão do  $\text{Li}^+$  em tais materiais é lenta, comprometendo a litiação completa do eletrodo. Além disso, as transformações estruturais ao longo dos ciclos de carga e descarga restringem a ampla aplicação destes materiais(11,36). Uma alternativa sugerida tem sido o uso de fosfo-olivinas dopadas com ítrio e carbono ( $\text{LiMn}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ,  $x=0.01$ )(37). Os eletrodos baseados neste composto dispõem de capacidades específicas de  $157$

mA h g<sup>-1</sup> e eficiência coulômbica de 96%. Segundo os autores, a presença do ítrio aumenta a condutividade elétrica do material e a mobilidade do Li<sup>+</sup> no mesmo.

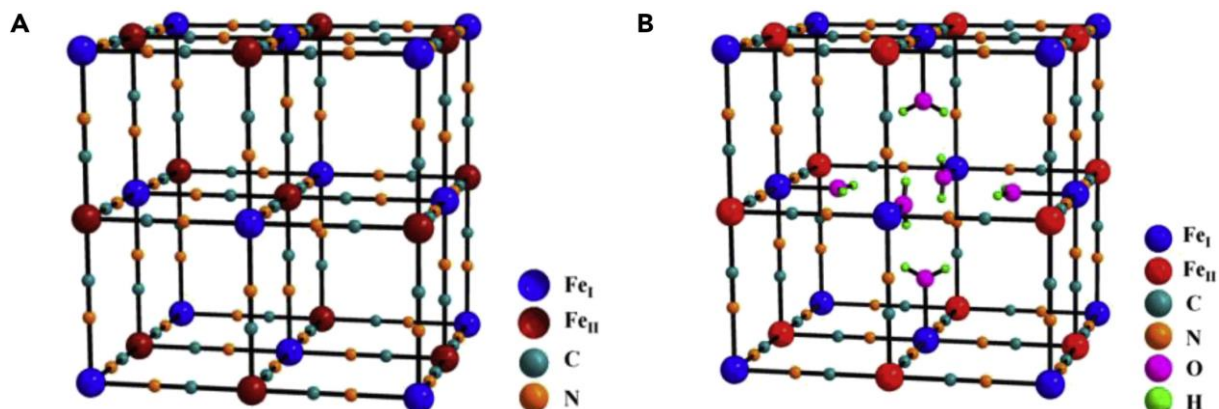
Em suma, nota-se que os principais problemas dos eletrodos positivos baseados em materiais de intercalação são a lixiviação dos íons metálicos, o comprometimento da estrutura cristalina ao longo da ciclagem, o equilíbrio entre tensão de operação e estabilidade do eletrólito, e os baixos valores de capacidade específica teórica em comparação aos baseados em materiais de transformação. Neste contexto, os azuis da Prússia e seus análogos têm despontado como opções interessantes, em termos de eletrodos de intercalação.(38,39)

#### 1.1.1.3 Azul da Prússia e seus análogos para materiais de baterias

Considerado o primeiro pigmento puramente sintético, o azul da Prússia foi obtido acidentalmente no laboratório de Johann Conrad Dipel, em Berlim(40). Dipel, tentando extrair um pigmento do sulfato de ferro e da potassa com o auxílio do alúmen de potássio, observou a precipitação de um sólido azul ao tratar a potassa com o sulfato de ferro(41). Então, uma vez produzido em larga escala, o azul da Prússia logo se tornou um dos principais pigmentos em pinturas e fotografias durante os séculos 18 e 19, destacando-se a cianotipia (impressão fotográfica em tons azuis)(41). Nas últimas décadas, o azul da Prússia insolúvel, cuja fórmula é Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, graças à sua estrutura cristalina, tem sido explorado como material para dispositivos eletrocromáticos, para biossensores de detecção amperométrica (glicose(42) e cisteína(43), por exemplo), para purificadores de água contaminada com íons césio radioativos(44) e para armazenamento de energia(45).

O Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> é um composto de valência mista, contendo íons de ferro nos estados de oxidação +2 e +3, alternados em uma célula cúbica de face centrada, unidos por ligações C-N(41,45), conforme ilustra a figura 3. Nesta célula unitária, ambos íons de ferro estão centrados em um arranjo octaédrico de átomos, com os íons Fe<sup>+3</sup> formando ligações com os nitrogênios e os Fe<sup>2+</sup> com os carbonos. A estequiometria do azul da Prússia depende do balanço de carga entre os íons ferro, afetando a estrutura cristalina e as propriedades do material. No caso do Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, por exemplo, a eletroneutralidade demanda uma proporção 3:4 de

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , implicando na presença de vacâncias octaédricas de  $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Tais vacâncias podem ser preenchidas por moléculas de água, destacando-se dois tipos de água: a de coordenação (6 águas, cada uma ligada a um átomo de  $\text{Fe}^{3+}$ , formando os vértices de um octaedro) e a zeolítica (14 moléculas que ocupam os demais sítios)(39). De modo análogo, a eletroneutralidade da rede pode ser atingida mediante a intercalação de cátions, como o  $\text{K}^+$  e o  $\text{Cs}^+$  e a alteração da proporção  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .



**Figura 3:** Estrutura cristalina da célula unitária do azul da Prússia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  na ausência (a) e na presença de águas de coordenação (b). As esferas azuis representam os íons  $\text{Fe}^{3+}$ , as vermelhas os íons  $\text{Fe}^{2+}$ , as verdes escuras os átomos de carbono, as laranjas os átomos de nitrogênio, as rosas os de oxigênio e as em verdes claros os de hidrogênio. Imagem obtida da referência (40) sob a licença *Creative Commons* do tipo BY (*link* da licença disponível no apêndice da presente tese)

Além disso, os canais 3D gerados na rede devido à assimetria do  $\text{CN}^-$  permitem que não apenas a água, mas outras moléculas pequenas sejam armazenadas, como o  $\text{H}_2$ (46).

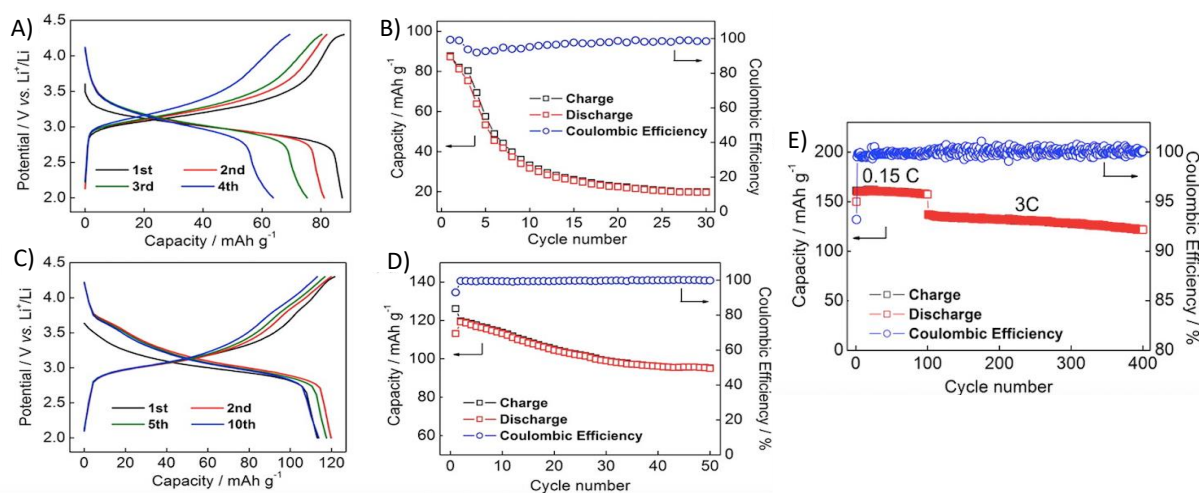
Os fatores citados tornam o azul da Prússia um bom candidato a material de intercalação. Estudos têm se voltado para seu emprego em baterias íon-metal aquosas, em especial  $\text{K}^+$  (47) e  $\text{Ca}^{2+}$  (48), contudo, as tentativas de se expandir a aplicação para o sistema íon-Li não têm sido exitosas. Em meio prótico, em especial aquoso, dificilmente o  $\text{Li}^+$  intercala no azul da Prússia, dado o tamanho do íon solvatado(39). Face a isto, os principais estudos envolvendo tal sistema são viabilizados em meio orgânico, em especial o  $\text{LiPF}_6$   $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  em etileno carbonato (EC) e dimetilcarbonato (DMC) 1:1 em volume, eletrólito comercial de baterias.

O emprego de  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  como eletrodo positivo viabilizou um dispositivo com  $\sim 3.0 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) e capacidade específica de  $90 \text{ mA h g}^{-1}$ , porém com baixa ciclabilidade ( $\sim 50\%$  de perda de capacidade ao longo de 90 ciclos). Além disso, valores de capacidade próximos a  $138 \text{ mA h g}^{-1}$  são obtidos, mediante a substituição

do  $\text{Fe}^{3+}$  pelo  $\text{Fe}^{2+}$ (49), contudo, a ciclabilidade permanece comprometida, perdendo-se 50% da capacidade ao longo de 200 ciclos de carga/descarga galvanostáticos. Em geral, esta baixa performance está vinculada a fatores como defeitos estruturais e à presença das águas intersticiais e de coordenação(39).

Tais águas aprisionam os íons  $\text{Li}^+$  que intercalam no azul da Prússia, formando estruturas hidratadas (com raios de 3.82 Å) maiores do que os canais disponíveis no material (~ 3.2 Å), o que leva à deformação da estrutura cristalina(39). Há indícios de que a diminuição no número de vacâncias e águas aprisionadas nos retículos de azul da Prússia melhoram a performance das baterias que o empregam como material ativo. Convém dizer que os azuis da Prússia com 29% e 13% de vacâncias viabilizaram dispositivos com capacidades específicas de 87 e 120 mA h g<sup>-1</sup> (50) (Figura 5) que decaem para 20 e 95 mA h g<sup>-1</sup>, respectivamente, ao longo de 30 ciclos de carga/descarga galvanostática, conforme ilustra a figura 5.

Quando o número de vacâncias do destes azuis da Prússia caem para 6%, nota-se um incremento nas capacidades específicas para 160 mA h g<sup>-1</sup> com queda em 90% ao longo de 300 ciclos(50), conforme ilustra a figura 4.



**Figura 4:** Curvas de carga/descarga galvanostáticas (25 mA g<sup>-1</sup>) e ensaios de ciclagem (25 mA g<sup>-1</sup>) para células de azul da Prússia com 29% (A,B) e 13% (C, D) de vacâncias, respectivamente. Ciclagem galvanostática (24 e 240 mA h g<sup>-1</sup>) para a célula de azul da Prússia com 6% de vacâncias. Ensaio em  $\text{LiPF}_6$  1.0 mol L<sup>-1</sup> em EC/DMC (1:1 %v). Obtido, com permissão, da referência (50). Copyright (2016) American Chemical Society. A permissão concedida se encontra no apêndice desta Tese.

Vistos os problemas da intercalação de íons  $\text{Li}^+$  no azul da Prússia, tem-se recorrido ao emprego de análogos de azul da Prússia enquanto materiais de intercalação candidatos a eletrodos positivos para baterias de íon-Li. Estes análogos são derivados do azul da Prússia, em que os átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$  são substituídos



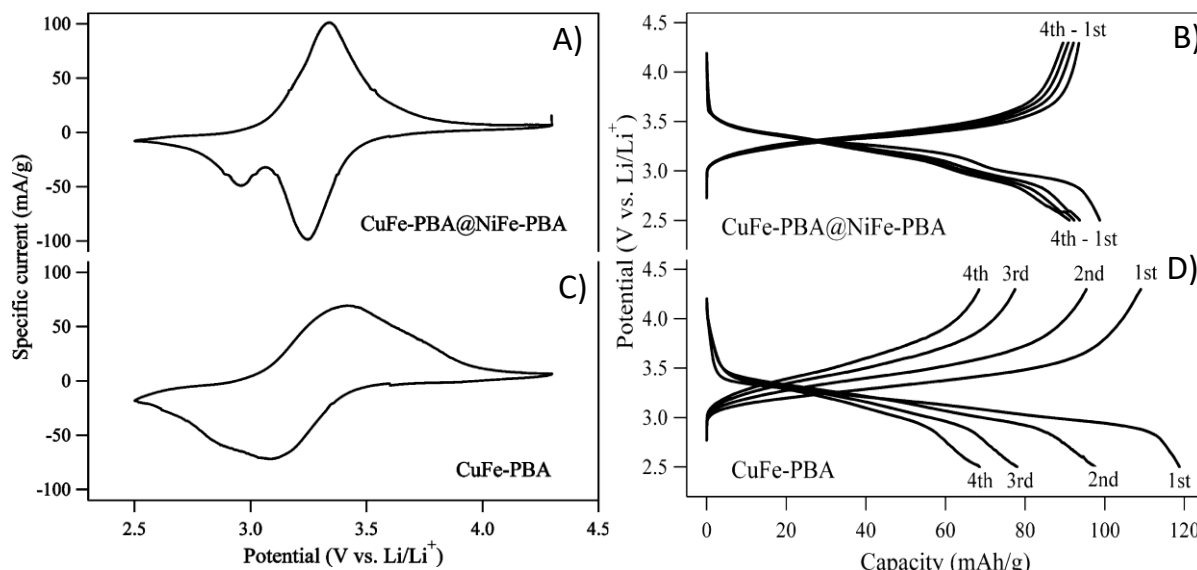
por íons de metais de transição, como o Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Mn, apresentando interstícios que são preenchidos por metais alcalinos tais quais os Li, Na e o K e, por vezes, alguns íons bivalentes como o  $Mg^{2+}$  e o  $Ca^{2+}$  (38,51,52).

Geralmente os análogos de azul da Prússia dispõem da seguinte fórmula geral:  $A_xM^{(1)}[M^{(2)}(CN)_6]_y$ , onde M é o metal de transição e A o alcalino (52), apresentando estrutura cristalina análoga ao do azul da Prússia, conforme representado na figura 3a. Nos análogos de azul da Prússia, os metais  $M^{(1)}$  e  $M^{(2)}$  ocupam os sítios octaédricos distintos na estrutura cristalina. O  $M^{(1)}$  encontra-se ligado aos átomos de nitrogênio dos grupos CN, ao passo que o  $M^{(2)}$  liga-se aos átomos de carbono dos grupos CN(40). Dada a possibilidade de se combinar diferentes metais, é possível alterar os tamanhos dos túneis na estrutura 3D dos análogos de azul da Prússia, viabilizando a intercalação de íons  $Li^+$  (52).

Um exemplo de análogo de azul da Prússia é o  $K_{1.72}Mn[Mn(CN)_6]_{0.93} \cdot 0.65 H_2O$  que apresenta 7% de vacâncias e uma capacidade específica de  $197 \text{ mA h g}^{-1}$ , correspondente à intercalação de  $1.91 Li^+$  com eficiência coulômbica de quase 100%. Contudo, ao longo de 10 ciclos de carga/descarga galvanostática a capacidade cai pela metade (53). Os autores atribuem esta queda às deformações volumétricas decorrentes das transformações de fase ao longo da litiação. Uma forma de evitar o estresse mecânico do material é a substituição de um dos metais com atividade redox por outro inerte, tais como o  $Cu^{2+}$  e o  $Ni^{2+}$ , em análogos de azul da Prússia com  $Fe^{3+}$ . Contudo, a presença de apenas um processo redox implica em capacidades específicas baixas. O emprego de eletrodos positivos contendo nanopartículas de  $KNi_3[Fe(CN)_6]_2$  (hexacianoferrato de níquel) viabilizou um dispositivo com capacidade específica de  $50 \text{ mA h g}^{-1}$  e eficiência coulômbica de 100%, acompanhada da perda de 20% de capacidade ao longo de 50 ciclos. O baixo valor de  $50 \text{ mA h g}^{-1}$  se deve apenas ao processo redox  $[Fe(CN)_6]^{+3}/[Fe(CN)_6]^{+2}$  (54).

Para análogos com o  $Cu^{2+}$ , tem-se o  $K_{0.1}Cu[Fe(CN)_6]_{0.7} \cdot 3.8H_2O$  que, em eletrólito  $LiPF_6$   $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  em EC/dietilcarbonato 1:1 v/v, mostrou uma capacidade específica de  $119 \text{ mA h g}^{-1}$ , correspondendo à intercalação/deintercalação de  $1.2 Li^+$ , decaindo pela metade ao longo de 4 ciclos de carga/descarga. Quando o  $K_{0.1}Cu[Fe(CN)_6]_{0.7} \cdot 3.8H_2O$  é revestido por um *core-shell* baseado em um análogo de Fe/Ni, tem-se uma redução na capacidade específica para  $99 \text{ mA h g}^{-1}$ , porém não se registram quedas expressivas ao longo de 50 ciclos de carga/descarga(55), conforme mostra a figura 6. Tal aumento na vida útil do dispositivo está atrelado à estabilidade

mecânica provida pelo *core-shell*. Resultados interessantes têm sido obtidos com revestimentos a base de polipirrol(56).



**Figura 5:** **A e C:** Perfis potenciodinâmicos ( $v = 0.1 \text{ mV s}^{-1}$ ) das células baseadas em eletrodos de análogo de azul da Prússia com cobre (CuFe-PBA) na presença (A) e na ausência do core-shell de NiFe (C). **B e D :** Curvas de carga/descarga galvanostáticas ( $10 \text{ mA g}^{-1}$ ) para células dos eletrodos de CuFe-PBA na presença (B) e na ausência do core-shell de NiFe (D). Eletrólito:  $\text{LiClO}_4$   $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  em EC/DEC. Figura adaptada, com permissão, da referência (55). Copyright (2013) American Chemical Society. A permissão obtida se encontra no apêndice da presente tese.

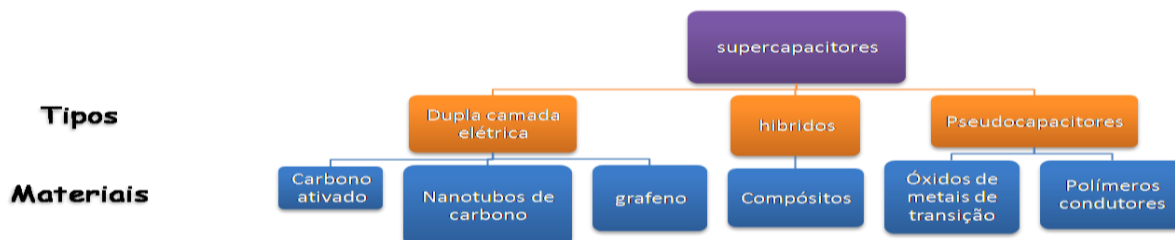
Uma outra vantagem de análogos de azul da Prússia com cobre é a possibilidade de haver intercalação de  $\text{Li}^+$  em meio aquoso, dando ensejo às baterias de íon-Li aquosas(57).

### 1.1.2 Capacitores eletroquímicos

Os capacitores eletroquímicos, diferentemente das baterias, armazenam energia elétrica por meio de dois processos: o carregamento da dupla camada elétrica (não faradaico) e, em alguns casos, reações redox rápidas na superfície do eletrodo (faradaico). Por isso diferem, também, dos capacitores tradicionais, ou físicos, que retêm energia eletrostática de forma macroscópica. A família dos capacitores eletroquímicos pode ser dividida conforme a figura 6.

Os capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (CEDCE) retêm energia proveniente do acúmulo da carga eletrostática na interface eletrodo/solução. Durante o carregamento elétrico, os elétrons vão do eletrodo positivo para o negativo,

desta forma, os íons se rearranjam na superfície dos eletrodos para neutralizar a carga superficial: cátions neutralizam o eletrodo negativo e ânions neutralizam o eletrodo positivo.



**Figura 6:** Classificação dos capacitores eletroquímicos

Durante a descarga, o contrário é observado. Como a capacitância de tal dispositivo depende apenas do carregamento da dupla camada elétrica, empregam-se como eletrodos materiais carbonáceos com elevada área superficial específica e porosidade, pois a capacitância ( $C$ ) é proporcional a área superficial ( $A$ ), conforme a equação 13.

$$C = \frac{A\varepsilon}{4\pi d} \quad (13)$$

Na equação acima,  $\varepsilon$  e  $d$  são, respectivamente, constante dielétrica do meio e espessura da dupla camada elétrica. Os principais materiais de carbono empregados são(58): carbono ativado, carbono derivado de carbetos e nanotubos de carbono. Em geral, os fatores que determinam as vantagens do material são a área superficial específica e a porosidade. Com exceção dos nanotubos de carbono, tais propriedades estão intimamente ligadas ao processo de obtenção do material e à sua ativação (aumento da área superficial). No caso dos carbonos ativados, a matéria-prima passa pelo processo de carbonização(58) (conversão termoquímica em carbono amorfo), enquanto os derivados de carbetos de carbono passam por cloração em altas temperaturas e deposição a vácuo(59). Em seguida, ocorre a ativação do material. Em geral, obtém-se eletrodos microporosos ( $\varnothing < 2$  nm), mesoporosos ( $2 < \varnothing < 50$  nm) ou macroporosos ( $\varnothing > 50$  nm) e áreas superficiais específicas, determinadas por BET, variando entre  $1000 - 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (60). Entretanto, tais medidas de área algumas vezes são enganosas, pois não consideram o tamanho e a distribuição dos poros. Estes materiais viabilizam dispositivos que, em meio aquoso, possuem capacitâncias específicas na faixa de  $150 - 300 \text{ F g}^{-1}$ (61).

É possível o emprego de eletrólitos orgânicos, como os líquidos iônicos e outros, porém as capacitâncias dos dispositivos se reduzem a 100 - 120 F g<sup>-1</sup> (61). Uma vantagem dos eletrólitos orgânicos é o aumento da janela eletroquímica do capacitor e o conseqüente aumento na energia retida pelo material, conforme a equação 14.

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (14)$$

Na equação 14, C é a capacitância, V a janela eletroquímica e E a energia armazenada. Em relação aos nanotubos de carbono, o desempenho do capacitor depende do formato do nanotubo, cristalinidade e da ativação do material. Comumente, em meio aquoso, obtém-se capacitâncias variando de 50 - 80 F g<sup>-1</sup>. Tais valores podem ser ampliados para mais de 100 F g<sup>-1</sup>, com a ativação dos nanotubos de carbono(60).

#### 1.1.2.1 Capacitores eletroquímicos baseados em materiais pseudocapacitivos

Expandir as densidades de energia e potência dos capacitores eletroquímicos vai além do emprego de materiais carbonáceos em diferentes eletrólitos(62). Convém também o uso dos ditos materiais pseudocapacitivos. Tais, diferentemente dos carbonáceos, não retêm carga exclusivamente da adsorção de íons na interface eletrodo/solução, mas de reações redox reversíveis e rápidas na superfície do eletrodo(63)(64). Este tipo de processo eletroquímico, apesar de sua natureza faradaica, dispõem de características capacitivas, como um perfil potenciodinâmico de forma retangular e curvas carga-descarga galvanostática quase lineares. Por isso, estes fenômenos são chamados de pseudocapacitivos (do grego: *pseudos*, fingidos e não real, isto é, uma “capacitância falsa”)(64,65). De acordo com Conway(64,66), vários processos faradaicos podem exibir um perfil eletroquímico capacitivo: (1) pseudocapacitância de intercalação, (2) deposição em regime de subtensão, (3) pseudocapacitância redox ou adsorção específica com transferência de carga e (4) compensação de carga em polímeros condutores.

Esses quatro processos possuem naturezas físicas distintas e podem ocorrer em diversos materiais, revelando no entanto, o mesmo comportamento eletroquímico. A pseudocapacitância de intercalação, por exemplo, ocorre quando os íons se intercalam, devido à transferência de carga, nos sítios ativos de materiais redox através de túnel ou canais, sem mudança de fase cristalográfica (67, 68). A deposição em regime de subtensão, por outro lado, ocorre quando um metal se deposita sobre o eletrodo, abaixo de seu potencial redox, na forma de uma monocamada ou submonocamada. Um exemplo simples é a deposição de  $Pb^{2+}$  na superfície de Au(68).

A pseudocapacitância redox surge durante a adsorção de íons na superfície do eletrodo acompanhada de uma transferência de carga parcial, devido a interações específicas entre os elétrons de valência do íon e os orbitais da superfície do eletrodo, como uma interação doador-receptor ácido-base de Lewis(69). Vale citar como exemplo a adsorção de  $H^+$  na superfície  $Ru_2O \cdot nH_2O$ (70). Por fim, tem-se a oxidação/redução eletroquímica de polímeros condutores. Durante o processo redox, íons do eletrólito são incorporados à matriz polimérica para garantir a eletroneutralidade da cadeia polimérica. Os processos pseudocapacitivos 1 - 4 estão esquematizados na figura 9.

Conforme dito, esses processos provêm de fenômenos físicos diferentes, apresentando as mesmas características eletroquímicas. Esta particularidade deve-se à relação entre o potencial elétrico e a extensão da carga desenvolvida na superfície do eletrodo, como resultado de fenômenos interfaciais ou ao longo da chamada superfície interna dos materiais(70). Conforme a expressão que foi proposta por Conway(64,66):

$$E \sim E^o - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{X}{1-X} \right) \quad (15)$$

Na equação 15, E é o potencial do eletrodo, R é a constante universal dos gases, n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, T é a temperatura e X é a cobertura fracional, que varia de acordo com cada tipo de processo pseudocapacitivo.

Além dessa abordagem termodinâmica, os materiais pseudocapacitivos tendem a ser interessantes para capacitores eletroquímicos, devido a seus comportamentos cinéticos. O armazenamento de energia em tais materiais se limita

às reações que ocorrem na superfície do eletrodo, diferentemente da difusão em estado sólido (como em materiais de bateria), exibindo elevadas capacitâncias (63).

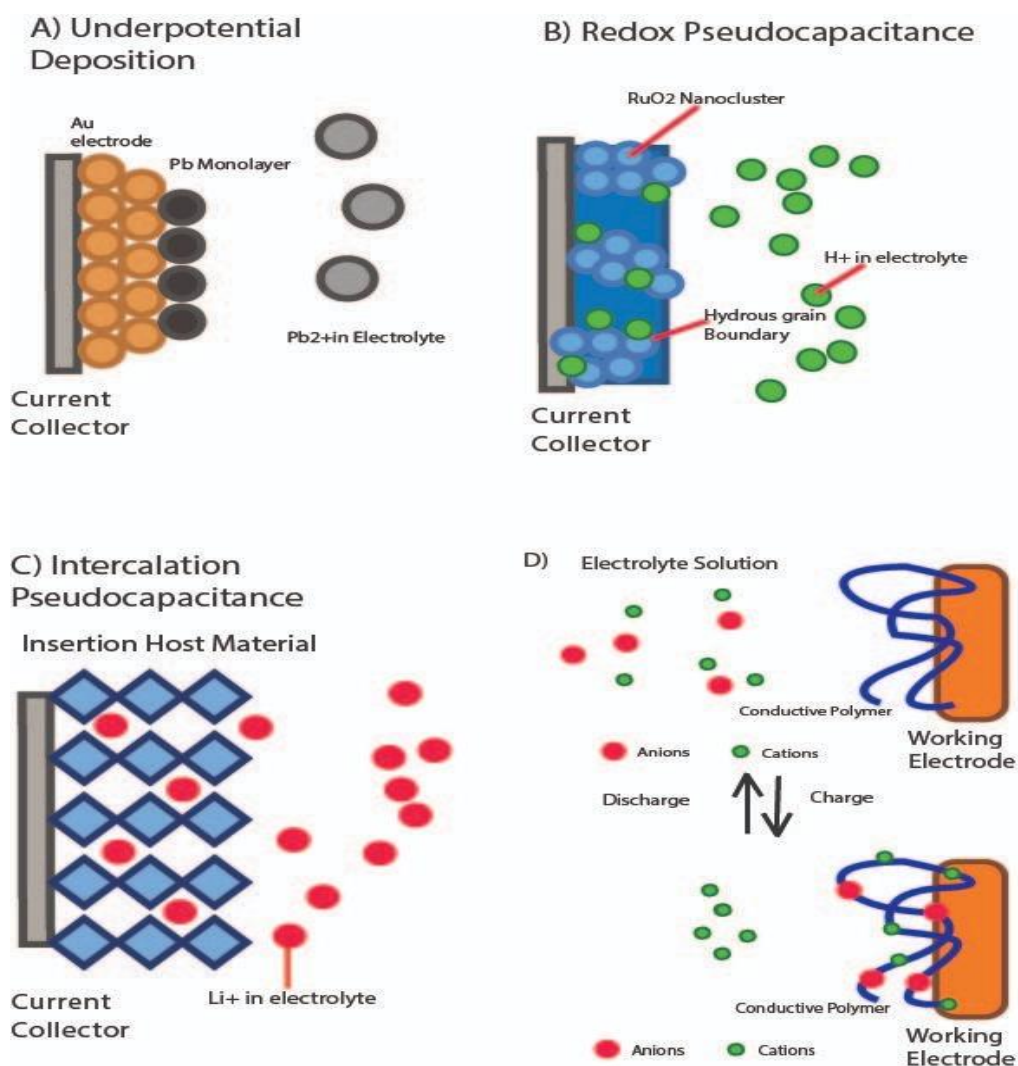
Há uma diferença significativa entre um óxido de metal de transição que exhibe um comportamento pseudocapacitivo e aqueles que não o apresentam. Em geral, estes são empregados como materiais de bateria. No entanto, alguns desses mesmos óxidos, quando nanoestruturados, passam a ter um comportamento pseudocapacitivo (71).

Como os processos pseudocapacitivos exibem dependência em relação à superfície do material ativo, tem-se que a ampliação da superfície ativa disponível, via nanoestruturação, aumenta a disponibilidade de sítios ativos redox na superfície. Ademais, tem-se que nanoestruturação também suprime a transformação de fase em alguns materiais para baterias, viabilizando processos redox rápidos devido ao encurtamento do caminho de difusão dos íons no material ativo. Todos esses fatores dão origem às assinaturas eletroquímicas capacitivas, apesar de sua natureza faradaica. Esse tipo de comportamento pseudocapacitivo foi classificado por Dunn (63) como pseudocapacitância extrínseca (conforme mostra a figura 10), em contraposição à pseudocapacitância intrínseca, presente em materiais como  $\text{RuO}_2$  e  $\text{MnO}_2$ . Deste modo, materiais pseudocapacitivos como alguns óxidos de metais de transição e polímeros condutores têm se tornado interessantes para capacitores eletroquímicos.

Os óxidos de metais de transição, em geral, são materiais eletródicos promissores para capacitores eletroquímicos, dadas as suas elevadas densidades de energia e condutividade eletrônica(72). Dentre eles, destacam-se o  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  e os óxidos com estruturas em espinélios, como o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (63,67,73).

O  $\text{RuO}_2$  foi uns dos primeiros materiais pseudocapacitivos descritos na literatura. Dispondo de elevadas capacitâncias específicas ( $\sim 700 \text{ F g}^{-1}$ ), ampla janela eletroquímica e elevadas condutividade eletrônica e estabilidade, sua pseudocapacitância é dependente do grau de hidratação e cristalografia. Contudo, o elevado custo do material bem como sua toxicidade inviabiliza a sua ampla aplicação em capacitores eletroquímicos e, portanto, compostos como o  $\text{MnO}_2$  despontam como uma alternativa barata e mais segura. O fenômeno pseudocapacitivo do  $\text{MnO}_2$  foi primeiramente reportado em 1999 por Lee e Goodenough(74), que utilizaram a forma amorfa do  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  em KCl. Apesar de sua elevada capacitância específica ( $1233 \text{ F g}^{-1}$ ), experimentalmente, valores próximos  $200 \text{ F g}^{-1}$  são obtidos dada sua

baixa condutividade eletrônica ( $10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ), restringindo o armazenamento de carga a uma fina camada do material(75). Ainda assim, para filmes finos e ultrafinos, valores de  $1000 \text{ F g}^{-1}$  são obtidos(75).

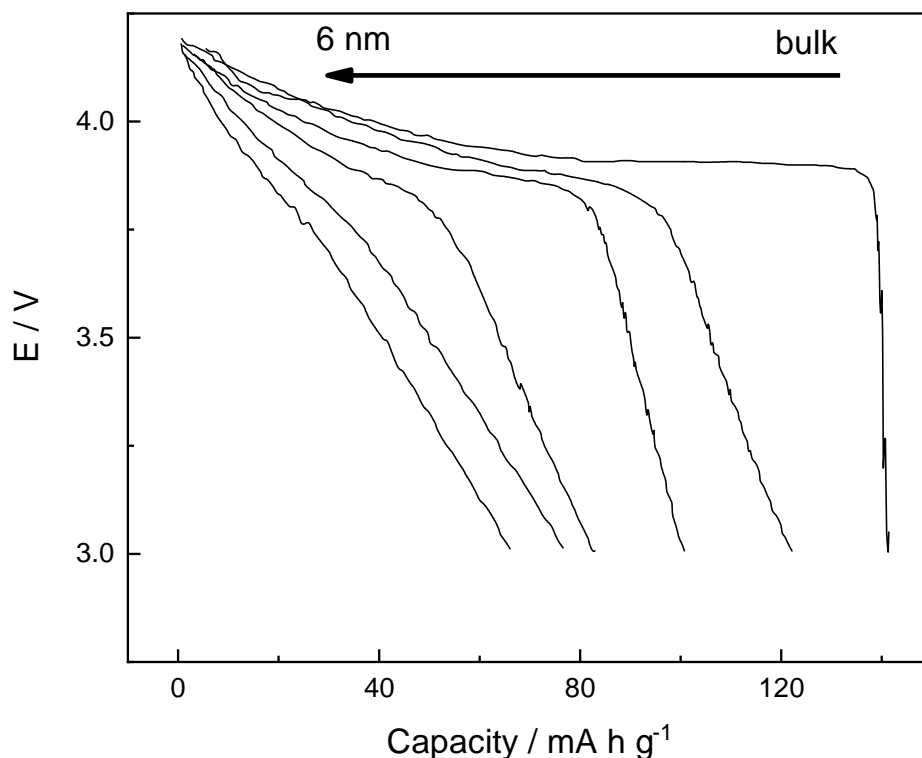


**Figura 7:** Tipos de fenômenos pseudocapacitivos: A) deposição em regime de subtensão, B) pseudocapacitância redox, C) pseudocapacitância de intercalação e D) compensação de carga em polímeros condutores. Figura reproduzida da referência (6) sob a licença *Creative Commons* do tipo BY (*link* da licença disponível no apêndice da presente tese)

Algumas estratégias como variar a estrutura cristalográfica, a rota sintética e a dopagem com íons metálicos são empregadas para contornar a questão da baixa condutividade eletrônica (76,77).

No caso dos demais óxidos de metais de transição como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (78) e dos compostos com estruturas em espinélio ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (79) e  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ (80)), as baixas condutividades eletrônicas, a formação de óxidos e hidróxidos e a dissolução do material ao longo dos ciclos de carga e descarga, bem como suas

baixas capacitâncias específicas ( $120\text{-}350\text{ F g}^{-1}$ ) (81)·(82) em comparação ao  $\text{RuO}_2$ , obstruem o emprego de tais enquanto materiais eletródicos. Apesar de disporem de robusta estrutura cristalina, oferecendo canais 3D para a difusão de espécies (73,78,83). Deste modo, os polímeros condutores despontam como interessantes materiais ativos para capacitores eletroquímicos.



**Figura 8:** Efeito da nanoestruturação do  $\text{LiCoO}_2$  sobre o perfil de carga/descarga. Observa-se o aumento da linearidade com a nanoestruturação. Figura obtida da referência (6) sob a licença *Creative Commons* do tipo BY ([link da licença disponível no apêndice da presente tese](#))

A pseudocapacitância de polímeros condutores (PC) provém de suas reações redox, que são seguidas pelo aprisionamento de íons do eletrólito na matriz polimérica, para compensar as cargas geradas. Tal processo é chamado, frequentemente, de dopagem. Dispondo de capacitâncias específicas maiores do que alguns óxidos de metais de transição (84), apresentam custo relativamente baixo e podem ser prontamente sintetizados química ou eletroquimicamente (85). No entanto, eletrodos baseados em PC, devido ao seu intumescimento e desintumescimento associado ao fluxo de eletrólito, ao longo de vários ciclos de carga e descarga perdem capacitância (72,86) e condutividade (72). Os PCs mais comuns são a polianilina, o polipirrol (PPy), os politiofenos (e derivados) e o polietilenodioxítiofeno (PEDOT).



Cada um destes polímeros apresenta eletroatividade em vários intervalos de potencial, dependendo do eletrólito (orgânico e aquoso) (87,88), deste modo, podem ser empregados como materiais para eletrodo positivo ou negativo, dependendo do meio. Ademais, os efeitos do eletrólito na compensação de carga em polímeros condutores foram profundamente explorados para polímeros como Ppy (88–90), PANI (91–93) e PEDOT (94) por meio de técnicas eletroquímicas *in situ*, como microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (90–96) e deflexão de feixe óptico (97).

Em geral, polímeros condutores sintetizados quimicamente, especialmente o polipirrol, apresenta capacitância específica na faixa de 100 - 600 F g<sup>-1</sup>, dependendo do meio. Normalmente em meio orgânico, valores abaixo de 300 F g<sup>-1</sup> são observados (98–100).

Apesar da pluralidade dos polímeros condutores em termos de eletrólito, rota sintética e valores de capacitância, as perdas de capacitância devido às transformações volumétricas são um entrave para o emprego de tais materiais na confecção de capacitores eletroquímicos. O uso de compósitos do tipo polímero-cerâmica, polímero-metal e polímero-carbono (73) tem se mostrado promissor, apesar da complexidade de algumas sínteses.

## 1.2 ELETRÓLITOS AQUOSOS “SALT IN WATER” E “WATER IN SALT”

Conforme dito na seção 1.1, o principal eletrólito para as baterias de íon-lítio é o orgânico, em especial o LiPF<sub>6</sub> 1.0 mol L<sup>-1</sup> em misturas do tipo 1:1 de etilenocarbonato/dimetilcarbonato e etilenocarbonato/dietilenocarbonato. Contudo, tal tipo de mistura ainda oferece riscos para baterias de íon-lítio comerciais, como os demais eletrólitos orgânicos. Incidentes recentes como as explosões no *Samsung* note 7, em 2016, e a combustão no *Tesla Model S*, em 2019(101), nos faz questionar a viabilidade deste tipo de solvente. Neste cenário, convém explorar os eletrólitos aquosos. Tais apresentam a vantagem de serem mais baratos em termos de cadeia de produção, menor impacto ambiental, baixa toxicidade, pouca volatilidade, em relação aos eletrólitos orgânicos, e não são inflamáveis(101–103).

Conquanto haja uma variedade de baterias operando em meio aquoso, como a de chumbo-ácido e a níquel-hidreto, a janela eletroquímica da água, limitada a 1.23

V (vs. EPH), impõem restrições às tensões de operação da bateria. Fora desta faixa de potencial, ocorrem as reações de desprendimento de oxigênio (limite positivo) e a de hidrogênio (limite negativo)(101).

Apesar de fatores como o pH do meio alterarem a termodinâmica das reações de decomposição da água, podendo expandir a janela de potencial para além dos 1.23 V (vs. EPH), reações laterais podem ocorrer, como processos de dissolução/passivação dos eletrodos, formação de dendritos e reações parasíticas que diminuem a eficiência coulômbica do dispositivo(102). Além disso, diferentemente do eletrólito orgânico comercial, em meio aquoso, a degradação do eletrólito não leva à formação da camada protetiva, denominada *SEI*(102). Tal cenário mostra o desafio de se obter baterias de íon-lítio operando em eletrólito aquoso.

O trabalho de Dahn(104) e colaboradores nos anos 90, empregando soluções 5.0 mol L<sup>-1</sup> de LiNO<sub>3</sub>, e o seguinte par de eletrodos LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/VO<sub>2</sub>, obteve um dispositivo com ~ 1.5 V de tensão e densidade de energia de 55 W h kg<sup>-1</sup>. Contudo, a reação de desprendimento de oxigênio era quase concomitante à deslithiação do LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, comprometendo as capacidades da bateria. Comumente, no caso de eletrodos positivos, em meio aquoso, fatores como pH afetam a intercalação de espécies como o Li<sup>+</sup> em materiais tais quais o LiCoO<sub>2</sub>, o azul da Prússia e seus análogos(101,102).

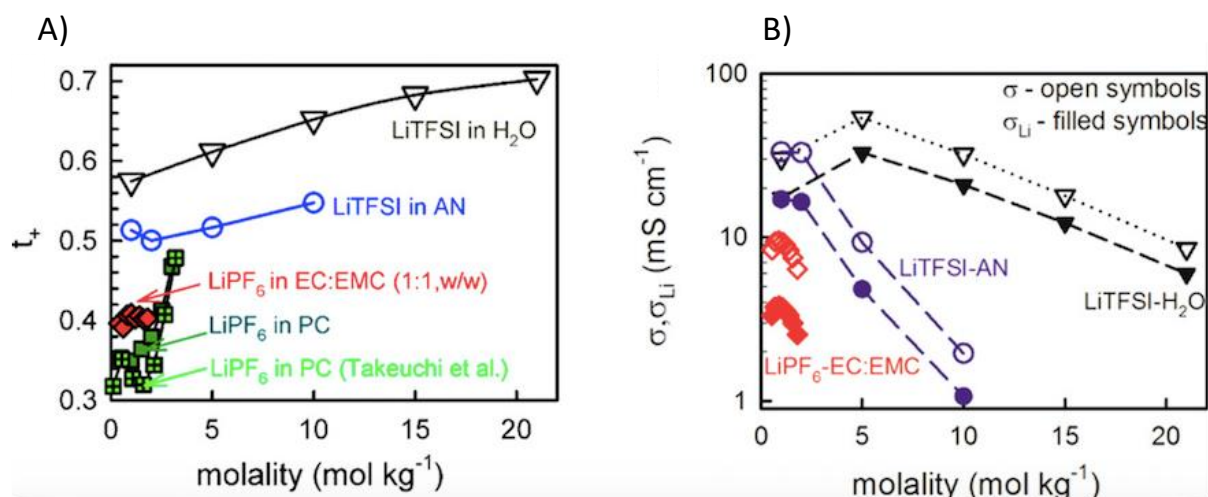
No entanto, graças ao trabalho de Suo(105) e colaboradores, os limites catódico e anódico da reação de decomposição da água puderam ser expandidos, diminuindo a eletroatividade da água. Para tal, foi empregado soluções de LiTFSI (bis(trifluorometano sulfonil) imida de lítio) em concentrações superiores a 5.0 mol soluto/kg de solvente (molal, m). Foi mostrado por meio simulações de dinâmica molecular e de técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier que soluções de LiTFSI com concentrações na faixa de 5-21 m (região na qual a solução de LiTFSI é considerada *WiSE*) há uma queda significativa na quantidade de água livre (não coordenada), de 70% (LiTFSI 5 m) para 15% (LiTFSI 21 m) e que a camada de solvatação primária do Li<sup>+</sup>, em soluções 21 m, apresenta ~ 2.6 moléculas de água, deste modo, pode-se considerar que a água está dissolvida no sal, dando origem ao termo *Water in Salt Electrolyte* (*WiSE*, do inglês, eletrólito água em sal), em contraposição ao *Salt in Water Electrolyte* (*SiWE*, do inglês, eletrólito sal em água).

Um outro aspecto interessante dos eletrólitos *WiSE* de LiTFSI, são as espécies que aparecem em solução. Dado o baixo teor de água livre, tem-se que cerca de 82%

dos ânions TFSI<sup>-</sup> estão coordenadas ao Li<sup>+</sup>, formando pares iônicos(105,106). Como resultado deste regime, há pouca disponibilidade de água para ser oxidada/reduzida, suprimindo as reações de desprendimento de oxigênio e hidrogênio(105).

Além disso, os agregados Li<sup>+</sup> e TFSI<sup>-</sup>, como o Li<sub>2</sub>(TFSI)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>, como mostrado por cálculos de DFT, são reduzidos preferencialmente, em relação às moléculas de água, formando uma camada de passivação sobre o eletrodo rica em LiF, tal qual a SEI(105), em meio orgânico

Outro efeito destas alterações nas camadas de solvatação dos íons é a elevada condutividade iônica da solução de LiTFSI 21 m. Apesar da viscosidade de 32 mPa s, tal apresenta uma condutividade de 8.0 mS cm<sup>-1</sup> (25 °C), que é superior a dos eletrólitos orgânicos convencionais(106), conforme ilustra a figura 9.



**Figura 9**(106): A) Número de transporte do Li<sup>+</sup> (t<sub>+</sub>) em função da concentração de eletrólitos de lítio em meio orgânico, aquoso diluído (para o LiTFSI) e *WiSE* (para LiTFSI). B) condutividade da solução (σ), símbolos vasados, e do Li<sup>+</sup> (σ<sub>Li+</sub>), símbolos fechados, para o LiTFSI-*WiSE* a diferentes concentrações em comparação ao LiPF<sub>6</sub>-EC-EMC e LiTFSI-AN. Figura reproduzida com permissão da referência (106). Copyright (2017) American Chemical Society. A permissão concedida se encontra no apêndice da presente tese.

Todos estes aspectos do LiTFSI *WiSE*, conforme mostrado por Suo e colaboradores, viabilizaram uma bateria empregando o seguinte par de eletrodos LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> em meio aquoso operando na faixa dos 2.3 V(105), com uma estabilidade de 1000 ciclos de carga e descarga e densidade de energia de 100 Wh kg<sup>-1</sup>. Ademais, foi observado pelos autores que o aumento da concentração do LiTFSI de 5 m para 21 m leva ao surgimento de um pico de intercalação de Li<sup>+</sup> para o Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, em ~ 2.3 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li), levando ao melhor aproveitamento do material eletrodico.

Estudos empregando eletrodos positivos de elevada tensão, como os fosfatos de olivinas (LiFePO<sub>4</sub>) e os NMC (LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>), e eletrodos negativos de baixo

potencial, tais quais os  $\text{TiS}_2$  e o  $\text{Mo}_6\text{O}_8$ , têm mostrado os progressos que o *WiSE* de LiTFSI(102) pode levar às baterias aquosas.

No caso do  $\text{LiFePO}_4$ , conforme mostrado na seção 1.1.1.2.2, oferece uma boa janela de potencial e estabilidade térmica, contudo, padece das transformações volumétricas. O mesmo acontece em eletrólitos aquosos, o que limita a janela de operação do  $\text{LiFePO}_4$  a menos de 1.0 V. Contudo, em LiTFSI 21 m, observa-se a estabilidade do eletrodo, bem como a do dispositivo empregando  $\text{Mo}_6\text{O}_8$  como eletrodo negativo(36). Tal apresentou uma densidade de energia de  $47 \text{ W h kg}^{-1}$ , mantida ao longo de 1000 ciclos de carga e descarga, mantendo-se uma eficiência coulômbica de  $\sim 99\%$ . Dada a estabilidade térmica do  $\text{LiFePO}_4$  executaram-se ensaios a diferentes temperaturas -20 a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , e a boa performance do dispositivo foi mantida(36).

Ante a estas perspectivas, sistemas com o óxido de lítio-cobalto e outros eletrodos positivos foram estudados. Pode-se destacar, também, o emprego do *WiSE* de LiTFSI no aumento da vida útil de capacitores eletroquímicos baseados em materiais carbonáceos. Para o LiTFSI *WiSE* 21 m e o devido balanço de massa entre os eletrodos, uma tensão de operação de 2.6 V pode ser obtida, bem como a manutenção da capacitância específica do dispositivo ao longo de 10000 ciclos de carga e descarga(107).

Na tentativa de se viabilizar baterias do tipo metal-íon em meio aquoso, outros tipos de eletrólitos *WiSE* foram sintetizados, tais como os baseados em AcOK (108)(acetato de potássio), NaOTfN(109) ( triflato de sódio) , LiOTfN(110)( triflato de lítio) e NaFSI(111) (fluorsulfonil imida de sódio), bem como as suas misturas.

Um exemplo é o emprego de solução 21 m de LiTFSI + 7 m de LiOTfN. A mistura, líquida a  $21^\circ\text{C}$  e apresentando condutividade de  $\sim 6.5 \text{ mS cm}^{-1}$ , ligeiramente menor do que o LiTFSI 21 m(112). Foi possível ampliar a janela eletroquímica do aço inoxidável em 300 mV, em relação ao LiTFSI *WiSE* 21.0 m. Um dispositivo baseado em  $\text{TiO}_2 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$  com tensão de operação de 2.10 V e capacidade específica de  $48 \text{ mA h g}^{-1}$ , com eficiência coulômbica de  $\sim 99\%$  ao longo de 100 ciclos de carga e descarga. Além disso, o estudo mostra que o baixo teor de água livre na mistura LiTFSI 21 m + LiOTfN 9 m permite que um material que catalisa a decomposição da água possa ser utilizado como eletrodo negativo em meio aquoso(112).

Dada estas perspectivas apresentadas pelos eletrólitos do tipo *WiSE*, no âmbito da ampliação da janela eletroquímica e da estabilidade dos eletrodos em capacitores

eletroquímicos e baterias, temos a grande potencialidade de se viabilizar dispositivos de alto desempenho operando em meio aquoso, bem como favorecer processos, como a intercalação de íons, difíceis de ocorrer em eletrólitos diluídos

## 2 OBJETIVOS

Conforme apresentado na introdução, a obtenção de dispositivos de armazenamento de energia que operem em meio aquoso e ofereçam menores riscos para aplicações em larga escala esbarra na curta janela eletroquímica da água ( $\sim 1.23$  V)(103) e na estabilidade mecânica dos materiais eletródicos, tais como perda de performance em polímeros condutores e dissolução de óxidos metálicos. Deste modo, dada as perspectivas oferecidas pelos eletrólitos *Water-in-Salt*, em especial os baseados em LiTFSI, em termos de estabilidade termodinâmica do eletrólito e favorecimento de processos de intercalação inviáveis em meio aquoso diluído, a presente tese tem como objetivo viabilizar dispositivos de armazenamento de energia com elevada performance, operando em LiTFSI-*WiSE* e empregando materiais eletródicos cujas viabilidades em meio aquoso diluído são críticas.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Ampliar a janela de operação de capacitores eletroquímicos, por meio do emprego de solução LiTFSI *WiSE* ( $21 \text{ mol kg}^{-1}$ ), com eletrodos negativos baseados em polímeros condutores (PEDOT e PPy) e eletrodo positivo constituído por carvão ativado (CA). Além disso, estudar o efeito do LiTFSI *WiSE* e do LiTFSI *SiWE* sobre o comportamento mecânico de filmes de PPy, e como o emprego de LiTFSI *WiSE* interfere na vida útil de eletrodos de PPy e do dispositivo resultante.

Pretende-se, também, estudar a intercalação de íons  $\text{Li}^+$  em eletrodos de azul da Prússia e de seu análogo com cobre (CuHCF) em LiTFSI *SiWE* e LiTFSI *WiSE* e obter um dispositivo com elevada tensão, empregando-se CuHCF e PPy em LiTFSI  $21 \text{ mol kg}^{-1}$ .

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 CAPACITOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM PPY E PEDOT NANOESTRUTURADOS EMPREGANDO ELETRÓLITO WISE

##### 3.1.1 Síntese dos polímeros condutores

Polímeros condutores similares a hidroesponjas de PPy foram sintetizados conforme indicado na literatura(113). Em suma, 70  $\mu\text{L}$  de pirrol destilado (98%, Sigma-Aldrich), foram adicionados a 20 mL de uma solução 5,0  $\text{mmol L}^{-1}$  de alaranjado de metila (Synth, ACS, Brasil) contendo 0.27 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 97\%$ , Synth, Brasil). A mistura foi mantida sob agitação mecânica durante 60 s e deixada em repouso durante 24 h. O sólido resultante foi filtrado e lavado com água ultrapura ( $R > 18 \text{ M}\Omega$ ) em abundância.

As microfibras de PEDOT foram obtidas por meio da técnica de microemulsão reversa, adotando-se o protocolo descrito por Yoon, Chang e Jang (114) com ligeiras modificações. Para tal, 1,3 mL de uma solução 7,0  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 97 \%$ , Synth, Brasil) foi vagarosamente adicionada a 50 mL de hexano (Synth, ACS, Brazil) já contendo 7.87 g de bis(2-etilexil)sulfocinato de sódio ( $\geq 97 \%$ , Sigma-Aldrich). A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 12 horas, aproximadamente, até que a formação da emulsão foi observada. Então, 235  $\mu\text{L}$  de 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT, 97 %, Sigma-Aldrich) recém destilado foi adicionado à emulsão e mantido sob agitação durante 4 horas. O sólido resultante foi filtrado e lavado em abundância com etanol (99 %, Synth, Brasil) e água ultrapura ( $R > 18 \text{ M}\Omega$ ). As morfologias dos polímeros resultantes foram analisadas por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL FESEM JSM-7401F da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo

### 3.1.2 Preparação dos eletrodos e do eletrólito

Os eletrodos foram preparados misturando-se mecanicamente o material ativo (polímero condutor), *carbon black* (CB, MTI) e PTFE (suspensão de PTFE 60 % (m/m) em água, Sigma-Aldrich) em etanol até que uma massa manipulável, a ponto de ser cortada em discos com diferentes espessuras, fosse obtida. A proporção material ativo/CB/PTFE variou conforme o polímero empregado. Os eletrodos de carvão ativado foram preparados na proporção CA/CB/PTFE (80/10/10), os eletrodos de PPy com (65/25/10) e os de PEDOT com proporção (70/20/10). Antes de serem pesados, os eletrodos foram secos sob vácuo, a 80 °C, durante a noite. O CA foi obtido da empresa MTI (USA) e, conforme o fabricante, possui área superficial de 1.666 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, determinada por BET, tamanho de partícula D90 inferior a 9.0 μm com propriedades texturais de microporos (inferior a 2,0 nm). O eletrólito foi preparado dissolvendo-se a quantidade apropriada de LiTf<sub>2</sub>N (> 99 %, Iolitec) em água ultrapura (R > 18 MΩ) e submetido à sonicação até que uma solução translúcida fosse obtida.

### 3.1.3 Ensaios eletroquímicos

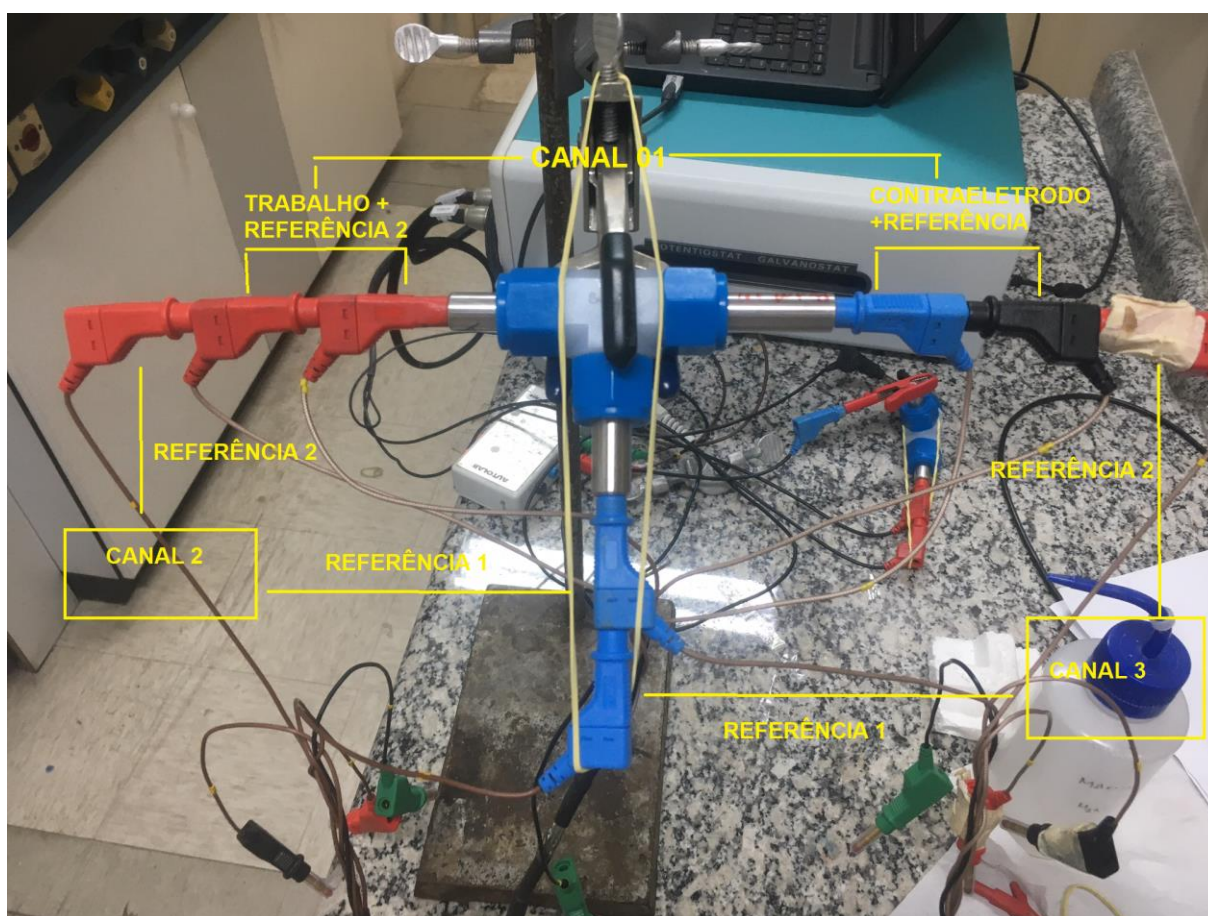
A janela de operação dos materiais foi determinada conforme descrito na literatura(115). Experimentos em célula de três eletrodos foram executados em uma célula em “T” do tipo PFA (perfluoroalcoxi) Swagelok® (figura 14), empregando-se o eletrodo do tipo material ativo/CB/PTFE com 8 mm diâmetro e 50 μm de espessura, um contra eletrodo de CA/CB/PTFE com 10 mm de diâmetro e 300 μm de espessura e um eletrodo pseudoreferência de Ag/AgCl. Os eletrodos foram separados por fibras de vidro (GF/F, Whitman) embebidas com 300 μL de eletrólito por fibra.

Antes dos ensaios a célula montada foi deixada em repouso durante oito horas. As voltametrias cíclicas (VC) partiram do potencial de circuito aberto (OCP) varrendo-se 0.5 V vs OCP em potenciais positivos, e -0.5 V vs OCP para negativos, durante 3 ciclos. Então a janela eletroquímica foi determinada ampliando-se os potenciais em 100 mV durante outros 3 ciclos. O procedimento foi repetido para potenciais maiores



do que 2.5 V ou menores do que -2.0 V vs OCP. As VCs foram executadas a 25 mV s<sup>-1</sup> em um potenciostato da marca Autolab, modelo M101.

Ensaio em célula na configuração de dois eletrodos foram executados em uma célula PFA Swagelok® em "T". Para a determinação do potencial da célula concomitantemente aos dos eletrodos positivo e negativo, um potenciostato/galvanostato multicanal da marca Autolab M101 foi utilizado. Para tal medida, os canais 2 e 3 foram conectados em paralelo aos eletrodos positivo e negativo, respectivamente, e ambos foram ligados ao canal 1 do potenciostato multicanal. Os potenciais foram mensurados em relação a um eletrodo pseudorreferência de Ag/AgCl, ao qual os terminais auxiliares dos eletrodos positivo e negativo foram conectados. Neste tipo de arranjo, ilustrado na figura 10, o canal 1 pode operar em regimes galvanostático e potenciostático, enquanto os canais 2 e 3 registram apenas os potenciais dos eletrodos positivo e negativo em relação ao de pseudorreferência.



**Figura 10:** Esquema experimental utilizado para a determinação dos potenciais da célula e dos eletrodos positivo e negativo, empregando-se um multipotenciostato e uma célula "T" em PFA da Swagelok®

Ensaio de carga - descarga galvanostáticos (CDG) foram executados em ciclador da marca Biologic, modelo BCS-805, com uma célula de dois eletrodos do tipo PFA Swagelok®, empregando-se eletrodos com 10 mm de diâmetro e variando a espessura de modo a satisfazer o balanço de carga desejado. As capacitâncias das células ( $F g^{-1}$ ) foram obtidas a partir dos ciclos de CDG, conforme a equação 16:

$$C = \frac{i}{(dV/dt) \times m} \quad (16)$$

Nesta,  $i$  (A),  $dV/dt$  ( $V s^{-1}$ ) e  $m$  (g) são, respectivamente, a corrente aplicada, o coeficiente angular da curva CDG após a queda ôhmica e a massa ativa total (eletrodo positivo e negativo). A energia ( $E_{média}$ ,  $W h kg^{-1}$ ) e potência ( $P_{média}$ ,  $W kg^{-1}$ ) específicas foram obtidas a partir da equação 17 e 18, respectivamente.

$$E_{média} = i \int \frac{V}{m \times 3.6} dt_d \quad (17)$$

$$P_{média} = \frac{E_{medio} \times 3600}{t_d} \quad (18)$$

Nas equações 17 e 18,  $t_d$  (s) representa o tempo de descarga.

Dada a importância dos ensaios de CDG, convém explicar como se procede a carga/descarga galvanostática e como se obtém a equação 16. Estes ensaios consistem em experimentos cronopotenciométricos nos quais dois pulsos de corrente são aplicados,  $+i$  e  $-i$ . Por se tratarem de dispositivos de armazenamento de energia limitados por uma tensão de operação, delimita-se a tensão medida, impondo limites de cortes (*cutoffs*). Para capacitores eletroquímicos, normalmente, tem-se como limite inferior o estado totalmente descarregado (0 V) e como limite superior a tensão de máxima operação do aparato. Algumas baterias, especialmente as que empregam Li metálico e eletrólito orgânico, têm como limitante inferior tensões próximas a 0 V, mas não iguais, para evitar a deposição de Li nos eletrodos.

Os perfis de carga e descarga galvanostática (curvas de potencial em função do tempo) variam conforme o dispositivo. Capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica, devido à natureza puramente capacitiva, apresentam um típico perfil triangular, conforme a figura 11a, ao passo que aqueles baseados em materiais pseudocapacitivos dispõem de um perfil quase triangular (figura 11b). Já as baterias,

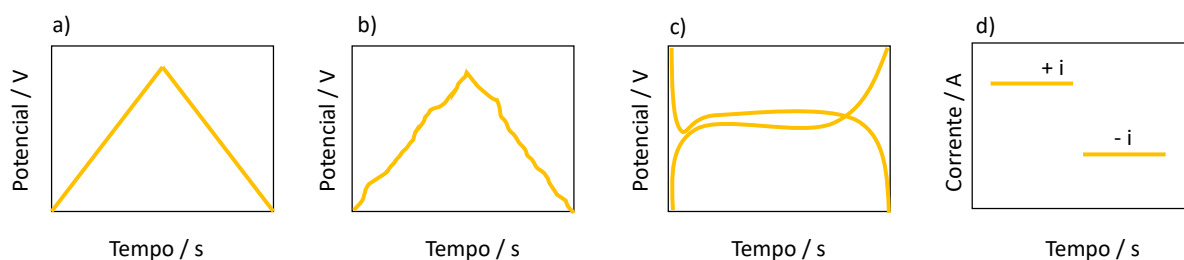
dados os fenômenos de difusão em estado sólido e transformação de fase, apresentam platôs correspondentes aos processos redox (figura 15c).

Como a capacitância ( $C$ , em Faraday, F) e a corrente ( $i$ , em Ampère, A) são definidas pelas equações 19 e 20 respectivamente, manipulando-as e normalizando a equação resultante pela massa de material ativo, obtemos a equação 16.

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (19)$$

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (20)$$

Ressalta-se que nas equações 19 e 20,  $Q$  corresponde à carga, em Coulomb (C). Como os perfis de carga e descarga de capacitores eletroquímicos (figura 11a e 11b) são lineares, temos que a quantidade  $dV/dt$  na equação 16 é constante e corresponde ao coeficiente angular de tal curva.



**Figura 11:** Perfis de carga e descarga típicos de: a) capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica, b) capacitores eletroquímicos baseados em materiais pseudocapacitivos e c) baterias, d) esquema de pulsos de corrente de carga/descarga

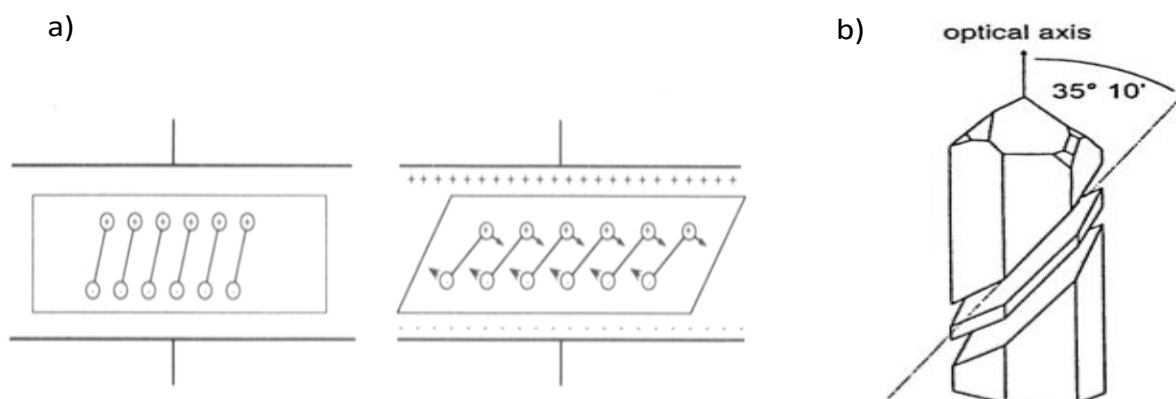
## 3.2 ESTUDO DA INTERFACE DE PPY EM ELETRÓLITO WISE

### 3.2.1 Breve introdução à técnica de microbalança de cristal de quartzo com dissipação (EQCM-D)

A microbalança de cristal de quartzo, apesar do termo “microbalança”, opera graças à tecnologia dos ressonadores de cristal de quartzo (RCQ). Os RCQ

compreendem discos de quartzo cristalinos com eletrodos em ambas as faces. Quando submetidos a uma diferença de potencial elétrico, uma deformação cisalhante se propaga ao longo do cristal, graças ao efeito piezoelétrico(116). O fenômeno da piezoelectricidade foi descoberto no ano de 1880 pelos irmãos Curie(117) enquanto observavam o fato de alguns minerais (turmalina, sal de Rochelle e o quartzo), quando submetidos a uma deformação mecânica, responderem com a propagação de um potencial elétrico proporcional ao longo do cristal. No caso do quartzo, convém que o monocristal seja seccionado com um determinado ângulo de corte em relação ao seu eixo, havendo então 3 modos: AT, BT e SC(116). Os tipos AT e BT correspondem aos cortes em  $35^\circ$  e  $45^\circ$  em relação ao eixo z, respectivamente(116). Contudo, o mais utilizado em medidas de QCM é o AT (figura 12) por apresentar um coeficiente de dependência com a temperatura praticamente nulo. Já os cristais seccionados em SC não respondem à pressões externas, sendo esse ângulo de corte pouco utilizado em ensaios com QCM(116).

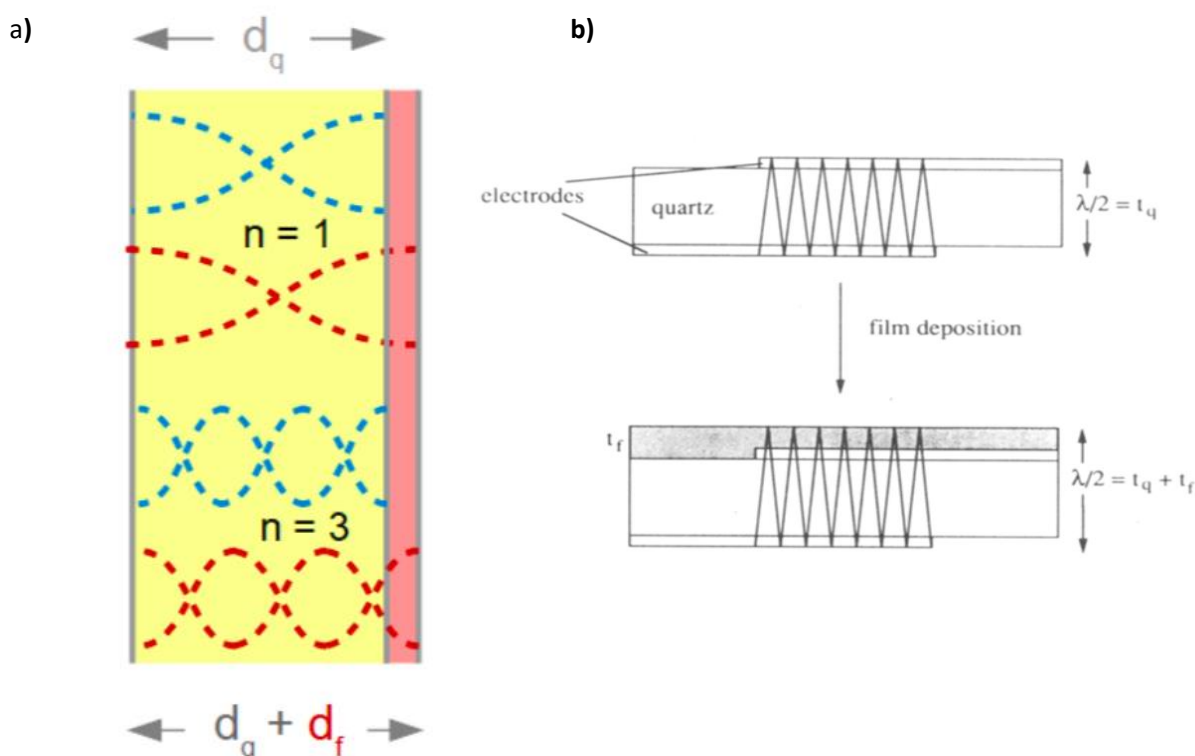
Quando submetido a um campo elétrico alternado cuja frequência de oscilação coincide com a de ressonância acústica do cristal de quartzo, o RCQ oscila transversalmente. Tal fenômeno, chamado de anti-piezoelectricidade, se dá graças ao rearranjo dos dipolos elétricos presentes no material promovido pelo campo elétrico aplicado, conforme ilustrado na figura 12(118,119) sendo o mecanismo de funcionamento da QCM.



**Figura 12:** a) Representação da anti-piezoelectricidade. À esquerda, tem-se os dipolos do cristal de quartzo na ausência do campo elétrico alternado externo. À direita, observa-se a reorientação dos dipolos na direção da consequente deformação transversal do material; b) Representação de um corte AT do cristal de quartzo. Figura a) obtida com permissão da referência (119). *Copyright* (1992) *American Chemical Society*. Figura b) obtida com permissão da referência (118). *Copyright* (2003) *American Chemical Society*. As licenças concedidas se encontram no apêndice da presente tese.

Em regime anti-piezoelétrico, à medida que RCQ excitado oscila, ondas acústicas estacionárias se propagam ao longo da espessura ( $d_q$ ) do cristal de quartzo, com a velocidade do som no cristal com corte AT ( $c_q$ ), comprimento de onda  $\lambda = 2d_q$  e cujos anti-nós encontram-se nas faces do sensor e os nós ao longo do cristal, dependendo do modo normal de vibração, conforme mostra a figura 13.

Quando um filme fino e homogêneo de espessura  $d_f$ , que apresenta propriedades acústicas semelhantes às do quartzo, é depositado sobre o ressonador, o comprimento da onda acústica passa a ser  $\lambda = 2(d_q + d_f)$ . Deste modo, observa-se uma redução na frequência de vibração do ressonador devido ao aumento do comprimento de onda. A variação  $\Delta f$  na frequência de ressonância do oscilador devido à mudança  $\Delta d$  na distância de propagação da onda, em virtude do filme depositado, pode ser expressa de acordo com a equação 23.



**Figura 13:** a) Representação do 1º e do 3º harmônicos se propagando ao longo do cristal de quartzo ( $d_q$ ) e do filme ( $d_f$ ) b) representação da mudança no comprimento da onda acústica do cristal com o depósito. A figura a) foi obtida com permissão da referência (119) sob a licença *Creative Commons* do tipo *BY 4.0* (*link* da licença disponível no apêndice da presente tese). A figura b) foi obtida da referência (119) com permissão. *Copyright (1992) American Chemical Society* (A licença concedida se encontra no anexo da presente tese).

Conforme dito, se o depósito é suficientemente fino e homogêneo de modo que a onda acústica se propague nele tal como ao longo do sensor de quartzo (condição

de antideslizamento)(87,119), a variação  $\Delta d$  na distância de propagação da onda pode ser considerada como uma extensão da interface ambiente/quartzo, logo,  $\Delta d$  pode ser escrito da seguinte forma:  $\Delta d = \Delta m / A\rho_q$ (119). Portanto, substituindo a equação 21 em 22, associa-se o deslocamento na frequência de oscilação do cristal com a massa depositada, resultando na equação de Sauerbrey (Equação 23). Nas equações de 21-23,  $\mu_q$  e  $\rho_q$  representam o módulo de cisalhamento e a densidade do cristal de quartzo, respectivamente.

Vale ressaltar que a equação de Sauerbrey somente é válida para filmes rígidos em relação ao sensor de quartzo, ou seja, o depósito em questão é considerado mecanicamente como uma extensão do cristal de quartzo, caracterizando o dito regime gravimétrico(120–122). Contudo, nem todos os sistemas estudados com a QCM operam em tal condição.

$$f_o = \frac{c_q}{2d_q} = \frac{1}{2d_q} \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} \quad (21)$$

$$\frac{\Delta f}{f_o} = \frac{-\Delta d}{d_q} = \frac{-2f_o \Delta d}{c_q} \quad (22)$$

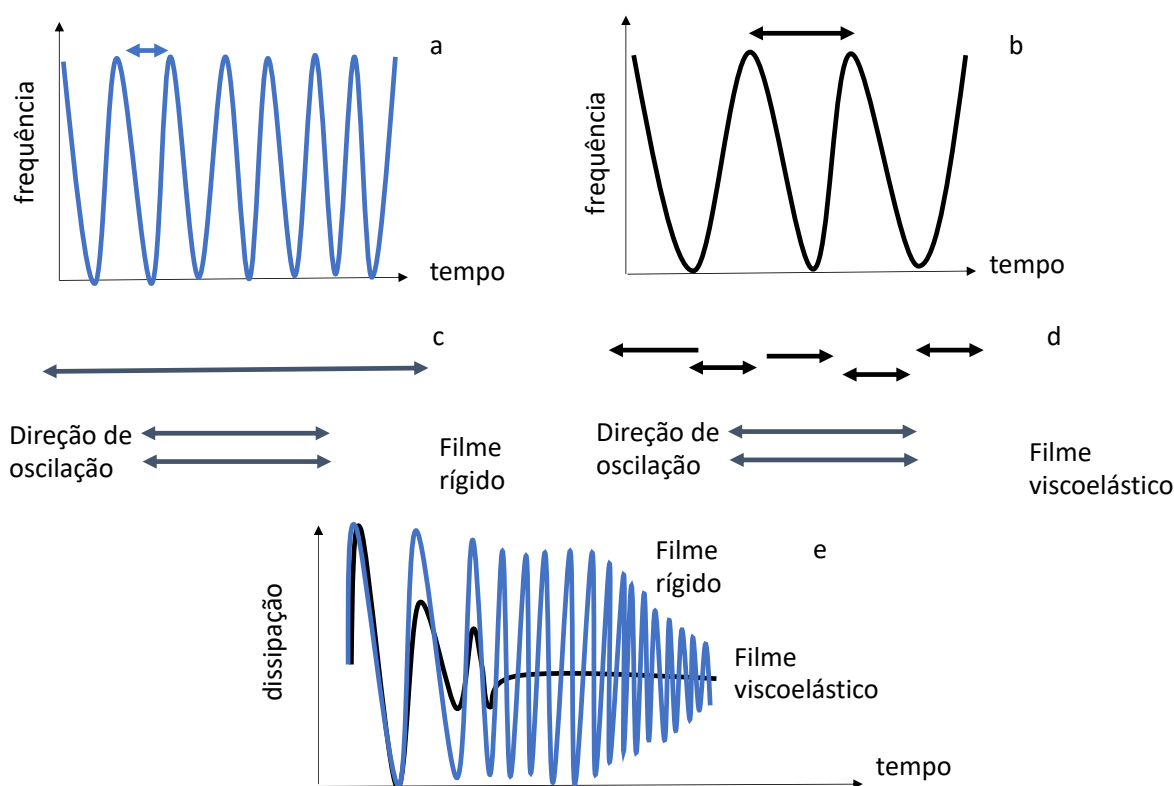
$$\Delta f = \frac{-2f_o^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (23)$$

Filmes de polímeros e células, por exemplo, são considerados “flexíveis” (em contraste a “rígido”), pois as suas respectivas propriedades estruturais desacoplam as oscilações do cristal de quartzo e do depósito(120,123–125). Assim, a variação na frequência de vibração do cristal não possui relação apenas com a massa depositada, conforme a equação de Sauerbrey, constituindo o chamado regime não-gravimétrico. Uma das características deste regime é o aumento da energia dissipada pelo filme(120,122,126).

Em termos mecânicos, o oscilador filme rígido-ressonador de quartzo prescreve um movimento harmônico simples, praticamente sem perda de energia. Em contrapartida, na presença de um depósito “flexível”, o sistema filme-cristal de quartzo se comporta como um oscilador harmônico amortecido, apresentando uma queda no seu fator de qualidade da oscilação (Q), em função de quem a dissipação de energia do sistema (D) pode ser escrita, conforme a equação 24(122) .

$$D = \frac{1}{Q} = \frac{E_{perdida\ por\ ciclo}}{2\pi E_{armazenada}} \quad (24)$$

A figura 14 ilustra o padrão de oscilação do sistema depósito/quartzo em ambos os regimes (rígido/não-gravimétrico). Se, por um lado, o regime não gravimétrico traz consigo o empecilho da não validade da equação de Sauerbrey, por outro permite que outras propriedades do filme sejam investigadas, tais como viscoelasticidade, rugosidade da superfície, estrutura do filme, a tribologia do depósito com o meio, adsorção de moléculas, dentre outras(120,124). Para tal, contudo, convém a escolha do modelo físico apropriado e a medida da dissipação do filme(120).



**Figura 14:** a) Perfil de frequência de oscilação para um filme rígido (a) e viscoelástico (b). Esquema mostrando a propagação da onda acústica no sensor de cristal de quartzo e no filme rígido (c) e viscoelástico (d). Variação da dissipação dos filmes com o tempo, curva em azul corresponde ao filme rígido e em preto ao viscoelástico.

Graças aos trabalhos de Nomura(127,128) e Bruckstein(129) foi possível operar o RCQ em meio a líquidos, permitindo que interfaces sólido-líquido pudessem ser estudadas. Quando o sensor de quartzo está em contato com um líquido de viscosidade ( $\eta$ ) e densidade ( $\rho$ ), interação do líquido com a superfície do quartzo leva a um  $\Delta f$  e  $\Delta D$  conforme as equações 25 e 26. Além disso a onda acústica se propaga no líquido ao longo de uma distância  $\delta$ , denominada de comprimento de decaimento.



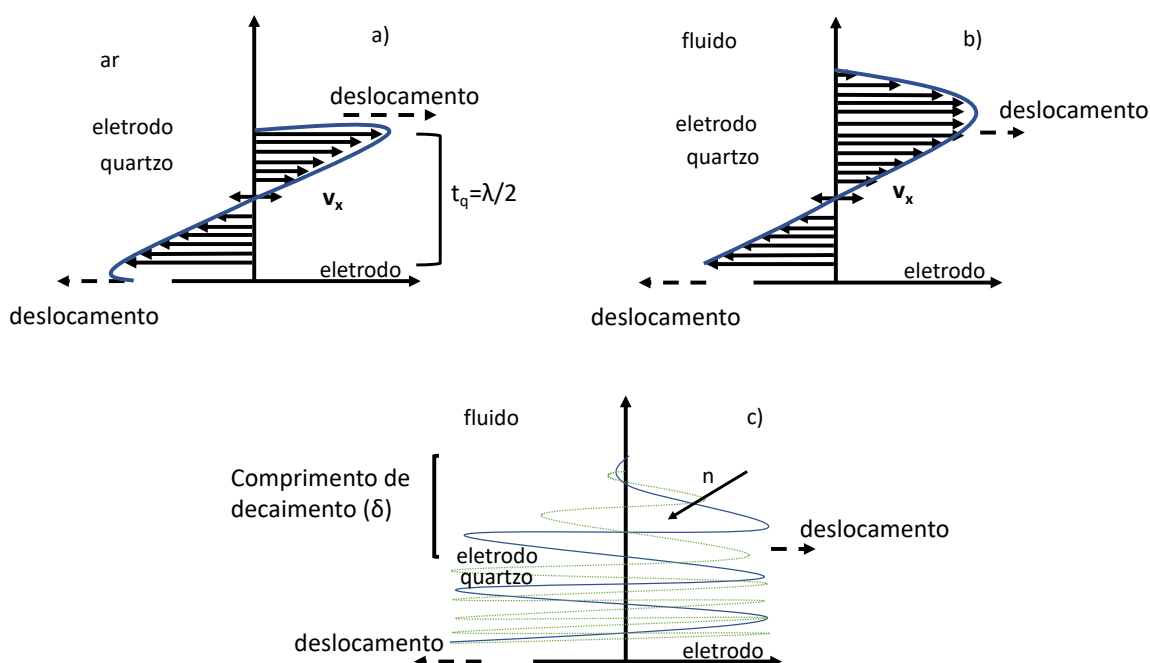
$$\frac{\Delta f}{n\rho f_0^2} = \frac{-\delta}{\sqrt{\mu_q\rho_q}} \quad (25)$$

$$\frac{\Delta D}{n\rho f_0^2} = \frac{-2\delta}{\sqrt{\mu_q\rho_q}} \quad (26)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta}{\rho\pi n f_0}} \quad (27)$$

Diferentemente de uma onda sonora, a onda acústica transversal do RCQ em tal tipo de fluido sofre amortecimento de modo que a partir da distância  $\delta$  (equação 27) em relação à superfície do sensor, sua amplitude decai a zero.

Conforme mostra a equação 27,  $\delta$  depende também do modo de normal de vibração da onda, o harmônico ( $n$ , nas equações 25-27), em água um sensor com frequência de vibração fundamental de 5 MHz tem um  $\delta = 250$  nm. Assim, processos interfaciais que ocorrem a distâncias de até 250 nm da superfície do sensor de cristal de quartzo podem ser detectados, levando deslocamentos de frequência e dissipação, conforme ilustra a figura 15. Por isso, é conveniente trabalhar com equipamentos de QCM que meçam os diferentes modos de vibração do cristal de quartzo, além do fundamental ( $f_0$ ), assim se obtendo diferentes  $\delta$  para um mesmo líquido, (em água, os valores  $\delta$  ficam entre 68 e 240 nm, considerando-se o 1º e o 13º harmônico) e ampliando-se a detecção do sensor de cristal de quartzo.

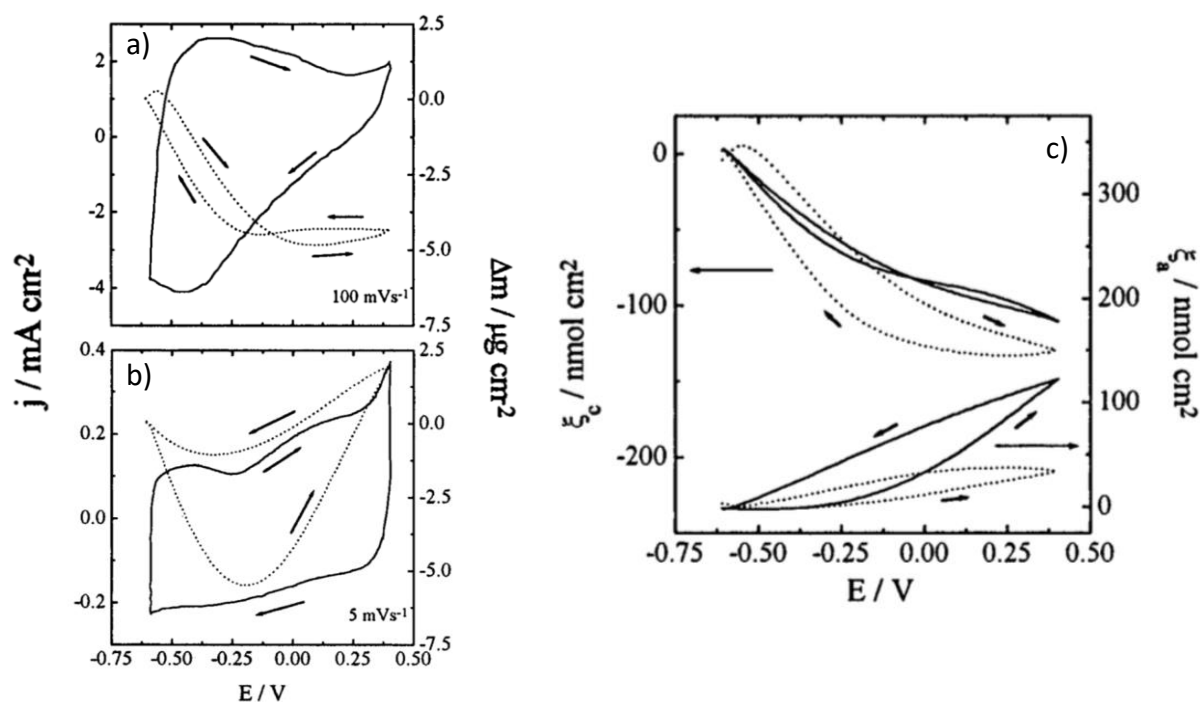


**Figura 15:** Esquema do cristal de quartzo imerso em líquido. a) sentido de oscilação do cristal b) diagrama dos vetores de velocidade de oscilação c) comprimento de decaimento (decrece com o modo normal de vibração ( $f_n$ ))



A viabilização do RCQ em líquidos permitiu que a QCM pudesse ser usada concomitantemente às medidas eletroquímicas, consagrando-se a microbalança de cristal de quartzo eletroquímica (EQCM). Assim, pode-se acompanhar a mudança de frequência e dissipação (no caso da EQCM-D) juntamente com a variação de potencial ou corrente. Deste modo, a EQCM-D consagra-se como uma técnica *in-situ* de baixo custo(116) que permite estudar as variações de massa e/ou propriedades estruturais que se processam juntamente aos fenômenos eletroquímicos em materiais como polímeros condutores, azul da Prússia e análogos, carbonos e óxidos metálicos, dentre outros(92,130–133).

Um sistema comumente estudado com a EQCM ou EQCM-D são os polímeros condutores. Para o PPy, por exemplo, temos o estudo do efeito da velocidade de varredura sobre a compensação de carga do polímero, conforme mostra a figura 16(88).



**Figura 16:** Perfis potenciodinâmicos e correspondente variações de massa de filmes de polipirrol em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.17 mol L<sup>-1</sup> a diferentes velocidades de varredura 100 (figura a) e 5 mV s<sup>-1</sup> (figura b). Na figura c temos o cálculo número de mols de cátions trocados (ξ<sub>c</sub>) e de ânions (ξ<sub>a</sub>) a 5 mV s<sup>-1</sup> (curva contínua) e 100 mV s<sup>-1</sup> curva tracejada. Imagem adaptada da referência (88). Copyright (1996) American Chemical Society

As figuras 16 a e b mostram os perfis potenciodinâmicos e de variação de massa (Δm) para o Ppy em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.17 mol L<sup>-1</sup> a diferentes velocidades de varredura, 100 e 5 mV s<sup>-1</sup>, respectivamente. Analisando tais perfis, observa-se que oxidação do Ppy é acompanhada da perda de massa, quando os potenciais são varridos à 100 mV

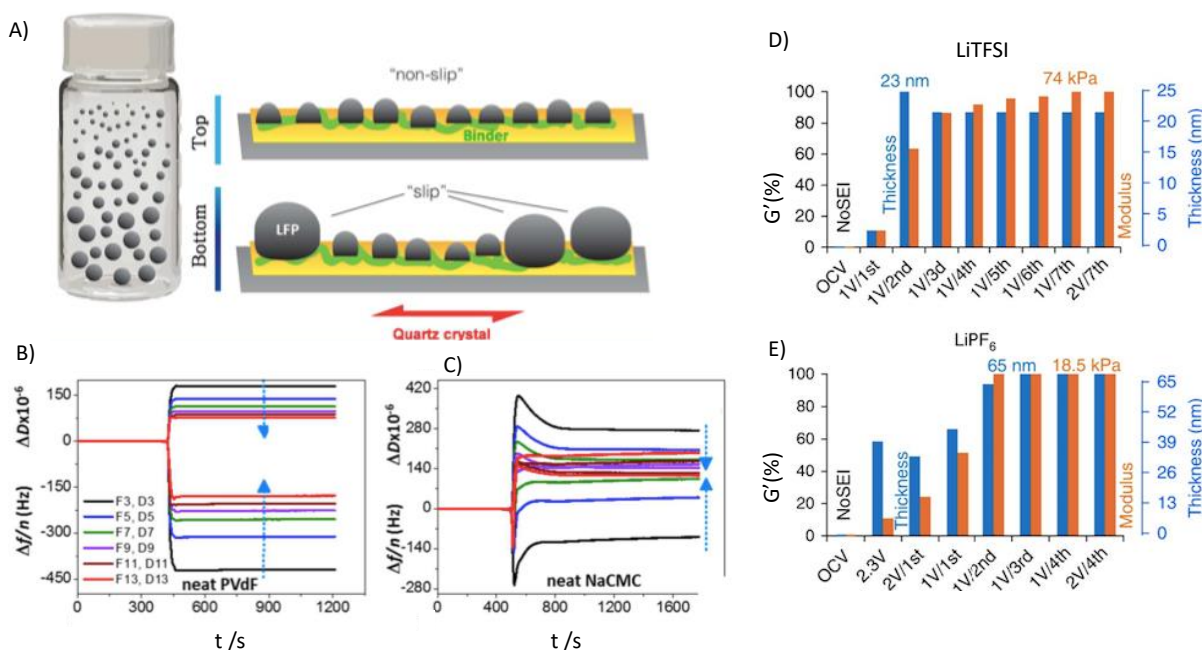
$s^{-1}$ , indicando que espécies são ejetadas do filme e sugerindo que a compensação de carga é controlada pela troca de cátions. Em contrapartida, em varreduras a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , observa-se que no começo do processo de oxidação do filme há uma perda de massa até  $\sim -0.2 \text{ V}$ , a partir de onde se nota um aumento da massa até a completa oxidação do polímero. Tal comportamento indica que há a expulsão de cátions seguida pela inserção de ânions, conforme se oxida o polímero. Ao se calcular o número de moles de espécies trocadas (figura 16 c), observa-se que a velocidade de varredura altera a participação das espécies na compensação de carga do filme polimérico. Ao se comparar o  $\xi_c$  calculados a  $5$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (figura 16 c), tem-se que os valores são parecidos ( $-125$  e  $-150 \text{ nmol cm}^{-2}$ , respectivamente). Contudo os valores  $\xi_a$  correspondentes à varredura a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  são quase o dobro daqueles a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Deste modo, o aumento da velocidade contribui para a participação de espécies aniônicas na compensação de carga do PPy em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.17 \text{ mol L}^{-1}$ .

No caso de filmes de viologênios funcionalizados com poli-líquidos iônicos, ensaios de *EQCM-D*, apesar dos dados de  $\Delta f$  e  $\Delta D$  não terem sido modelados para cômputo da mudança de massa envolvida, permitiram que discussões sobre as deformações mecânicas do filme, conforme o estado de oxidação e o eletrólito fossem feitas (134). Os autores observaram que os perfis  $\Delta f$  e  $\Delta D$  para o viologênio (PoIL[NTf<sub>2</sub>]) diferiam com o eletrólito ([C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] e Li[BF<sub>4</sub>]). Em [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], registou-se o aumento da frequência de oscilação concomitantemente à diminuição da dissipação durante a redução eletroquímica do PoIL[NTf<sub>2</sub>], indicando uma perda de massa e aumento na rigidez do filme ( $\Delta D < 0$ ). Contudo, um outro padrão foi observado em Li[BF<sub>4</sub>]. Neste, o processo de redução é acompanhado de decréscimos na frequência de oscilação bem como na dissipação, apontando um aumento de massa juntamente com a rigidez do filme. Gráficos de correlação entre  $\Delta D$  e  $\Delta f$  foram feitos e permitiram avaliar que a variação de massa do PoIL[NTf<sub>2</sub>] em ambos eletrólitos leva a uma grande distorção conformacional do polímero, durante a o processo de redução. Além disso, tais curvas de correlação indicaram que em Li[BF<sub>4</sub>], os processo de troca iônica mais rápido do que em [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] (134).

Classicamente, também ensaios de *EQCM* têm sido empregados no estudo da compensação de carga em eletrodos de azul da Prússia(135,136).

Apesar da variedade de estudos de *EQCM* ou *EQCM-D* concernentes aos estudos eletroquímicos de materiais, durante os últimos anos tem-se empregado a *EQCM-D*, em especial, no estudo de eletrodos de baterias e capacitores

eletroquímicos(120,137). Tais tipos compreendem uma mistura, na forma de tinta, do material ativo/*binder*/carbono condutor que, por meio de *drop casting* ou aerografia(138), é depositada sobre o sensor de cristal de quartzo. Apesar da finura dos depósitos ( $15.9 \mu\text{g cm}^{-2}$ )(139), em relação a eletrodos de baterias/capacitores operando em dispositivos, obtém-se informações, por exemplo, sobre as mudanças estruturais do material ativo durante o processo de carga e descarga galvanostática e a interação material-*binder* e a estabilidade mecânica do eletrodo, conforme mostra a figura 17(140,141)



**Figura 17:** figuras A-C: Esquema da condição de deslizamento (*slip*) e não deslizamento (*non slip*) das partículas de LiFePO<sub>4</sub> envolta com o *binder* (A), perfis de frequência de dissipação para filmes de LiFePO<sub>4</sub> empregando o PVdF (B) e o NaCMC (C). Aumento percentual do módulo elástico ( $G'(\%)$ ) e espessura da SEI formada sobre em eletrodos de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> em LiTFSI (D) e LiPF<sub>6</sub>(E). As figuras (A-C) foram obtidas e adaptadas com permissão da referência (142). Copyright (2017) American Chemical Society. As figuras (D-E) foram obtidas e adaptadas da referência (143) sob a licença Creative Commons do tipo BY. Copyright (2017), Vadim Dargel et al. As permissões obtidas se encontram no apêndice da presente tese).

O bloco de gráficos B-C na figura 17 nos mostra que o emprego de NaCMC (carboximetilcelulose de sódio) e PVdF (fluoreto de polivinilideno) como *binders* leva a perfis de frequência e dissipação distintos, quando o filme está imerso em solução de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A figura B) indica valores de frequência e dissipação constantes após a adição da solução (~ 450 s), caracterizando um eletrodo rígido. Em contrapartida, os filmes baseados em NaCMC, têm seus valores de F e D variando com o harmônico, apontando para um regime viscoelástico. Os autores chegam a conclusão de que o PVdF é um *binder* melhor, pois fornece eletrodos mecanicamente estáveis, em

comparação ao NaCMC(140). O bloco de gráficos D-E, na figura 17, correspondem a outro sistema, caracterizam a qualidade da SEI formada.

O gráfico D da figura 17, em comparação ao E, mostra que em LiTFSI a SEI é mais adequada, pois tem elevado módulo elástico (G), indicando estabilidade mecânica, e apresenta menor espessura (23 nm), ambos fatores indicam aumento na vida útil do dispositivo(143). Ademais, é possível também acoplar a EQCM-D a um sistema de *coin-cell*, viabilizando medidas *in operando* do dispositivo (capacitor eletroquímico/bateria)(144).

### 3.2.2 Ensaio com microbalança de cristal de quartzo com dissipação (EQCM-D)

Os sensores de cristal de quartzo revestido com Au empregados como eletrodo de trabalho foram obtidos da Q-Sense (frequência fundamental de 5 MHz, diâmetro de 14 mm, espessura de 0.3 mm e constante de Sauerbrey igual a 17.7 ng/Hz cm<sup>2</sup>). Tais foram limpos conforme protocolo descrito na literatura(133). Um fio de Pt e Ag/AgCl<sub>(sat, KCl)</sub> foram empregados como contra-eletrodo e referência, respectivamente. Dois tipos de filmes de PPy foram depositados galvanostaticamente (PPy(SO<sub>4</sub>) e PPy(DBS)), sobre o sensor de cristal de quartzo revestido de ouro, em temperatura ambiente (~22 °C). O Pirrol (Py) (Aldrich, 98%) foi destilado antes do uso. Os filmes de PPy(SO<sub>4</sub>) foram obtidos a partir de uma solução Py 0.1 mol L<sup>-1</sup> + 0.3 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Synth, ACS reagent), aplicando-se uma densidade de corrente de 0.1 mA cm<sup>-2</sup>. Durante a polimerização, um potencial de 0.8 V foi atingido enquanto mudanças nas variações de frequência ( $\Delta f_n$ ) para os diferentes harmônicos (n) foram registradas. A deposição foi parada quando um  $\Delta f_n$  correspondente 550 Hz foi registrado. O filme de PPy(DBS) foi obtido a partir de uma solução Py 0.05 mol L<sup>-1</sup> + 0.025 mol L<sup>-1</sup> NaDBS (Aldrich, 98%), também galvanostaticamente, aplicando-se uma densidade de corrente de 0.01 mA cm<sup>-2</sup>. Ao longo da deposição um potencial de 0.75 V foi atingido e valores de  $\Delta f_n$  para todos os n foram o mesmo. A polimerização foi cessada quando um  $\Delta f_n = 2$  kHz foi alcançado. Valores de  $\Delta D_n$  e  $\Delta f_n$  ao longo dos ensaios eletroquímicos foram medidos por um instrumento Q-Sense (E4, Sweden). As varreduras de potencial e os ensaios galvanostáticos foram controlados por um

potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30. Nos ensaios potenciodinâmicos, os eletrodos de cristal de quartzo recobertos por filmes de PPy, depois de lavados com água destilada ( $R = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) e secos em  $\text{N}_{2(g)}$ , foram acomodados em uma célula em fluxo de três eletrodos ( $50 \mu\text{L min}^{-1}$ ). Os seguintes eletrólitos foram empregados:  $\text{LiTf}_2\text{N}$  (Iolitec, 99%)  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{LiTf}_2\text{N}$   $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{LiTf}_2\text{N}$   $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$ . Para evitar a perda de harmônicos durante os experimentos devidos à viscosidade do *WiSE*, escolheu-se o  $\text{LiTf}_2\text{N}$   $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  ao invés dos mais concentrados. Os efeitos da viscosidade do eletrólito sobre o perfil dínamo-voltamétrico (*vide* seção 3.2.3) do PPy(DBS) foram investigados empregando-se um solução de  $\text{LiTf}_2\text{N}$   $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  de viscosidade similar a do  $\text{LiTf}_2\text{N}$   $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  em  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Preparou-se tal solução, pela adição de quantidade conveniente de glicerol (Aldrich ACS reagent) a uma solução  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiTf}_2\text{N}$ , resultando em uma solução  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiTf}_2\text{N}$  em 50% massa de glicerol/água. A viscosidade e a densidade das soluções foram medidas com um densímetro/viscosímetro SVM 3000 (Antoon Paar K.G.). Os dados de *EQCM-D* para filmes viscoelásticos foram tratados empregando-se o *software QTools* da Q-Sense.

Em ensaios de *EQCM-D*, o fenômeno da viscoelasticidade é notado quando os perfis de  $\Delta f_n/n$  para os diferentes harmônicos não se sobrepõem e quando os valores de  $\Delta D_n$  são superiores a 10% destes(134,145,146). Assim, não é válida a equação de Sauerbrey, sendo necessário recorrer à modelagem viscoelástica.

O modelo implementado pelo QTools para tal é o de Kevin-Voigt proposto por Voinova(145). Neste, considera-se sobre o sensor de quartzo até duas camadas viscoelásticas caracterizadas pelas suas respectivas espessuras ( $h_i$ ), densidades ( $\rho_i$ ), viscosidades ( $\eta_i$ ) e módulos de elásticos ( $\mu_i$ ). Conforme este modelo, os valores de  $\Delta f$  e  $\Delta D$  para filmes viscoelásticos podem ser descritos conforme as equações 28-30.

$$\Delta f \approx -\frac{1}{2\pi h_q \rho_q} \left\{ \frac{\eta_3}{\delta_3} + \sum_{i=1,2} \left[ 2\pi f h_i \rho_i - 2h_i \left( \frac{\eta_3}{\delta_3} \right)^2 \frac{\eta_i (2\pi f)^2}{\mu_i^2 + \eta_i^2 (2\pi f)^2} \right] \right\} \quad (28)$$

$$\Delta D \approx -\frac{1}{2\pi h_q \rho_q} \left\{ \frac{\eta_3}{\delta_3} + \sum_{i=1,2} \left[ 2h_i \left( \frac{\eta_3}{\delta_3} \right)^2 \frac{\eta_i 2\pi f}{\mu_i^2 + \eta_i^2 (2\pi f)^2} \right] \right\} \quad (29)$$

$$\delta_3 = \sqrt{\frac{2\eta_3}{\rho_3 2\pi f}} \quad (30)$$

Nas equações 25-27 as propriedades com índice “3” e “q” correspondem às do líquido no qual o filme está imerso e às do sensor de cristal de quartzo, respectivamente. Nota-se que os índices “i” presentes nos somatórios em 28 e 29 correspondem às camadas 1 e 2 sobre o sensor de quartzo. No presente estudo

considerou-se apenas uma camada viscoelástica, logo  $i = 1$ . A variação de massa ( $\Delta m$ ) é obtida por meio do produto  $\rho h_i$  nas equações 28-30.

Os perfis de  $\Delta D_n$  e  $\Delta f_n/n$  correspondentes aos filmes de PPy do presente estudo foram modelados considerando-se que a densidade do PPy fosse  $1000 \text{ kg m}^{-3}$ , conforme sugerido por outros trabalhos de *EQCM-D* que calculam os parâmetros viscoelásticos deste polímero(147). A tabela 1 apresenta os parâmetros empregados na modelagem dos dados de *EQCM-D* obtidos.

Além disso, nas equações 28 e 29 o produto  $2\pi\eta f_0$  corresponde ao módulo de perda do filme ( $G''$ ), (126,148) sendo  $f_0$  o harmônico fundamental. Assim, por meio da modelagem foram obtidos  $G''$  e  $\mu$  para o PPy(SO<sub>4</sub>) e o PPy(DBS) em eletrólitos *SiWE* and *WiSE*, quando os filmes estivessem totalmente oxidados ou reduzidos

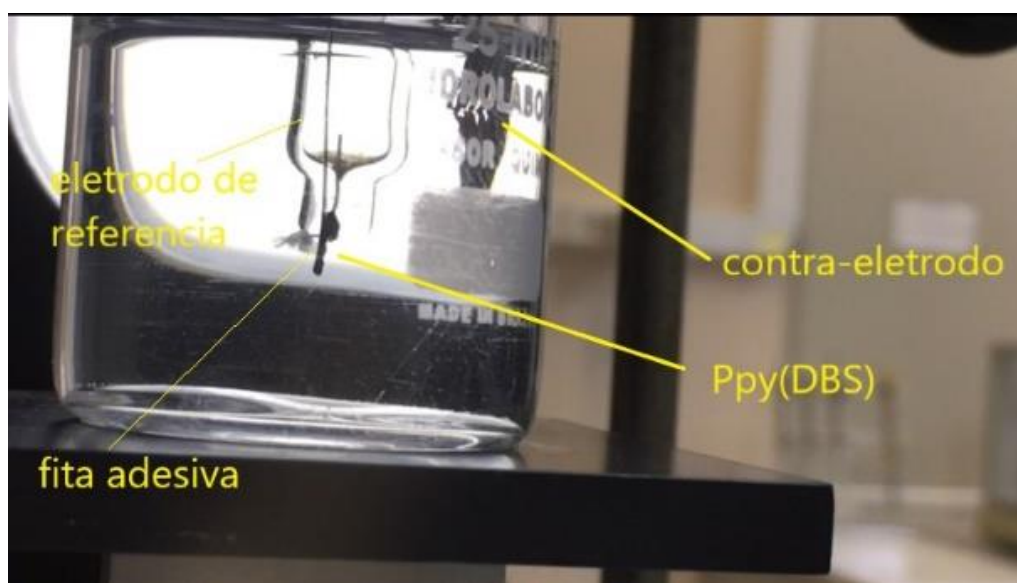
**Tabela 1:** Parâmetros na modelagem dos dados de *EQCM-D*

	PPy(DBS)/PPy(SO <sub>4</sub> )	<i>SiWE</i>	<i>WiSE</i>
$\eta / \text{mPa s}^{-1}$	Variável	1	6.06
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	1000	997	1.504
$\Delta m$	-	-	$\Delta m$ calculado a partir da equação de Sauerbrey (23)

### 3.2.3 Ensaios dínamo-voltamétricos com filmes de PPy(DBS)

Para experimentos com músculos artificiais baseados em PPy(DBS), um arranjo experimental conforme descrito na literatura foi utilizado (149,150). O PPy(DBS) foi depositado sobre as duas faces de uma chapa de aço inoxidável, cada uma com área geométrica de  $4.5 \text{ cm}^2$ . Como contra eletrodos foi usado também duas placas de aço inoxidável ( $10 \text{ cm}^2$  de área cada). Tais foram colocadas simetricamente de ambos os lados do eletrodo de trabalho. O potenciais foram referidos em relação ao eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat}, \text{KCl})}$ . O filme de PPy(DBS) foi depositado

galvanostaticamente, aplicando-se uma corrente de 0.9 mA até que uma carga de polimerização igual a 72 C fosse registrada. Durante a polimerização um potencial de 0.75 V foi atingido, mantendo-se estável até que o processo fosse interrompido. O filme resultante foi lavado com água destilada em abundância e mantido submerso durante a noite em água deionizada bidestilada ( $R > 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ). Por fim, o filme foi seco com fluxo de  $\text{N}_{2(g)}$  e descolado de ambos os lados da placa de aço inoxidável. Então, os filmes autossuportados de PPy(DBS) foram cortados em tiras de 5 cm x 0.2 cm e colados a uma fita adesiva, resultando no eletrodo PPy(DBS)/fita. No topo de cada eletrodo, visando contato elétrico, um filme de Au com 60 nm de espessura foi depositado por *sputtering*. O movimento de tais eletrodos concomitantemente à varredura potenciodinâmica, em *WiSE* e *SiWE* foram registrados com o auxílio de um instrumento *GBX Instrumentation Scientifique* acoplado à uma câmera *Nikon PixeLink* com lentes *AF Micro-Nikkor 60 mm f/2.8G ED*. O software *imageJ* (151) foi usado para a análise dos *frames* das gravações e a obtenção dos ângulos de deslocamento do eletrodo PPy(DBS)/fita. A figura 18 ilustra o esquema experimental empregado. Antes dos experimentos o eletrodo PPy(DBS)/fita foi deixado de molho no eletrólito de trabalho durante a noite. O cômputo dos ângulos de deslocamento do eletrodo PPy(DBS)/fita ao longo da varredura potenciodinâmica é crucial para a dita análise dínamo-voltamétrica (tradução livre do inglês de *dynamovoltammetric analysis*). Proposta por Otero(152–154), tal se baseia no fato de polímeros condutores sofrerem deformações volumétricas ao longo de seus processos redox.



**Figura 18:** Esquema experimental empregado para se medir os ângulos de deslocamento do eletrodo PPy/fita ao longo da varredura potenciodinâmica.

Conforme o estado de oxidação de um PC é alterado, íons advindos da solução adentram ou são expulsos das cadeias poliméricas de modo que a carga do PC seja compensada(90,153,155). Concomitantemente, se dá o intercâmbio de solvente, que promove a expansão/contração da matriz polimérica, levando à deformação mecânica do filme de PC. Deste modo, ocorre a conversão de energia elétrica em mecânica, tornando-os materiais interessantes para músculos artificiais(156).

Já que as transformações volumétricas de PC estão atreladas aos processos redox, fatores como a corrente, carga e eletrólito afetam a taxa e magnitude da deformação(156). Estas podem ser mensuradas, dentre outros modos, por meio do ângulo de deslocamento ( $\Delta\alpha$ ) de uma fita de PC, conforme se varia o estado de oxidação do PC (149,153,156,157). Deste modo, a análise dínamo-voltamétrica consiste na medida do ( $\Delta\alpha$ ) ao longo da varredura potenciodinâmica e na elaboração de curvas ângulo-potencial ( $\Delta\alpha/E$ ).

Estudando-se os perfis destas curvas, obtém-se informações sobre as espécies que tomam parte na compensação de carga do polímero.

No sistema PC/fita, ao longo do processo redox, a camada de PC na interface com o eletrólito, se intumescce ou desintumescce, gerando um estresse transversal que se propaga ao longo do filme e da fita, promovendo o deslocamento do eletrodo PC/fita(154,156). Geralmente, quando o PC se desintumescce gera-se um gradiente de tensão que movimenta o sistema PC/fita em direção ao contra eletrodo. Em contrapartida, quando há o intumescimento do PC, um deslocamento na direção oposta ao contra eletrodo é promovido(149,158,159).

No caso do PPy o sentido de deslocamento do eletrodo PC/fita vai depender da dopagem do PPy. Quando dopado com ânions pequenos e móveis, como  $\text{Cl}^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ , tem-se que a oxidação do filme leva ao intumescimento das cadeias poliméricas e à inserção de ânions, observando-se o afastamento do eletrodo PPy( $\text{ClO}_4$ )/fita em relação ao contra eletrodo. Este processo é revertido e a posição inicial do sistema PPy( $\text{ClO}_4$ )/fita é atingida, ao longo da redução do filme. Um padrão diferente é observado quando o PPy é dopado por alguns surfactantes tais como o DBS<sup>-</sup>. O PPy(DBS) tem sua compensação de carga predominantemente controlada pela troca de cátions e água. Quando oxidado, o PPy(DBS) expulsa cátions e solvente de sua matriz polimérica, levando ao desencharcamento e à movimentação do



eletrodo PPy(DBS)/fita em direção ao contra eletrodo e quando se processa a redução do PPy(DBS), o processo se reverte e o eletrodo atinge a posição inicial(160).

### 3.3 DISPOSITIVO BASEADO EM ANÁLOGO DE AZUL DA PRÚSSIA DE COBRE E PPy(DBS)

#### 3.3.1 Síntese do análogo de azul da Prússia com cobre (CuHCF)

O CuHCF foi sintetizado por via mecano-química. Para tal,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (>97%, Synth, Brasil) e  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (>99%, Synth, Brasil) foram misturados na proporção 1:1, em massa, totalizando 1g de pó. A mistura foi moída numa cápsula de PMMA (polimetilmetacrilato), empregando-se 2 esferas de zircônica, a 50Hz, durante 60 minutos, com o auxílio de um moedor Mini-Mill Pulverisette 23 (FRITSCH). Ao término da reação o sólido resultante foi lavado com água ultrapura ( $R > 18 \text{ M}\Omega$ ) e seco à vácuo por 12 horas a 80°C.

#### 3.3.2 Caracterização e ensaios eletroquímicos

O CuHCF foi caracterizado em célula de três eletrodos em uma célula em "T" do tipo PFA Swagelok® (representada na figura 14), empregando-se o eletrodo do tipo material ativo/CB/PVdF com 8 mm diâmetro e 50  $\mu\text{m}$  de espessura, um contra eletrodo de CA/CB/PTFE com 10 mm de diâmetro e 300  $\mu\text{m}$  de espessura e um eletrodo pseudorreferência de Ag/AgCl. Os eletrodos foram separados por fibras de vidro (GF/F, Whatman) embebidas com 300  $\mu\text{L}$  de eletrólito. O eletrodo de CuHCF, diferentemente do de carvão ativado, consistiu em se aplicar sobre uma folha de Al (15  $\mu\text{m}$  de espessura), com o auxílio de um *doctor blade* MTI, uma tinta, em NMP (n-metilpirrolidona), do CuHCF, CB e PVdF na proporção 70/20/10. A tinta foi seca à

80°C e mantida sob vácuo por 12 horas, para então ser cortada conforme o diâmetro de eletrodo desejado.

As medidas dos potenciais individuais dos eletrodos positivo e negativo na célula de dois eletrodos (CuHCF/PPy(DBS)) em operação foram executados em uma célula PFA Swagelok® em "T", tal como descrito na seção 3.1.3.

### 3.3.3 Ensaios em *EQCM-D*

O mecanismo de compensação de carga do azul da Prússia e do CuHCF em eletrólitos tipo *WiSE* e *SiWE* foi estudado com o auxílio da microbalança de cristal de quartzo com dissipação e seus respectivos eletrodos, conforme descrito na seção 3.2.2. O azul da Prússia foi obtido a partir de uma solução aquosa  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub> (>99%, Synth, Brasil) +  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (>99%, Synth, Brasil) em 0.1 mol L<sup>-1</sup> de KCl (>99%, Sigma-Aldrich), aplicando-se um potencial de 0.4 V até que um  $\Delta f_n/n$  igual a 550 Hz fosse registrado. Em seguida, o eletrodo foi ativado aplicando-se uma varredura triangular de potencial entre -0.2 e 0.6 V ao longo de 50 ciclos, em solução 0.1 mol L<sup>-1</sup> de KCl (>99%, Sigma-Aldrich) + 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl (37% P.A-ACS Synth), conforme descrito em (161). O CuHCF foi depositado potenciodinamicamente, com varredura triangular de potencial, a 20 mV s<sup>-1</sup>, entre 0.4 e 0.85 V(vs.Ag/AgCl<sub>(KCl(sat.))</sub>), como feito em (162), até que um  $\Delta f_n/n$  igual a 550 Hz fosse registado, a partir de uma solução de  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (>99%, Synth, Brasil) +  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6 H<sub>2</sub>O (> 99%, Sigma-Aldrich)+ 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl (> 99%, Sigma-Aldrich). A compensação de carga em tais filmes foram exploradas em eletrólitos LiTf<sub>2</sub>N (Iolitec, 99%) 0.1 mol L<sup>-1</sup> e LiTf<sub>2</sub>N 7.0 mol kg<sup>-1</sup>, 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl (>99%, Sigma-Aldrich) e 0.1 mol L<sup>-1</sup> LiCl (> 99%, Sigma-Aldrich).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CAPACITOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM PPY E PEDOT NANOESTRUTURADOS EMPREGANDO ELETRÓLITO *WiSE*<sup>1</sup>

#### 4.1.1 Preâmbulo

O emprego de dispositivos de armazenamento eletroquímico de energia depende do uso de eletrólitos que não sejam aquosos, dada a curta janela eletroquímica da água, em termos das reações de desprendimento de hidrogênio/oxigênio, em comparação a líquidos iônicos e solventes orgânicos. Contudo, fatores como custo e segurança mantêm a demanda por eletrólitos aquosos. No caso de utilização em larga escala, como em sistemas estacionários, a mitigação de riscos é crucial. Deste modo, visando expandir a janela eletroquímica da água, Suo e colaboradores(163) propuseram o uso de soluções aquosas de bis(trifluormetano sulfonil) imida de lítio (LiTFSI) altamente concentradas, definidas como “*water-in-salt electrolyte*” (*WiSE*), nas quais a massa e o volume de LiTFSI são superiores a da água (por exemplo, em concentrações superiores a 5 mol de sal por kg de água). Em tal regime, o número de moléculas de água solvatando os íons  $\text{Li}^+$  é menor do que nas soluções convencionais, implicando no fortalecimento das interações água-íon, aumentando expressivamente a estabilidade do eletrólito(103,164,165). Os autores reportaram uma janela de 3.0 V de estabilidade em LiTFSI 21 mol  $\text{kg}^{-1}$  em aço inoxidável(163,166). Destes então, surgem estudos envolvendo *WiSE* que apontam para aplicações em baterias de íon-Li (110,163,167), baterias de outros metais (168,169), baterias de Li-metal (170,171) e capacitores eletroquímicos (137,165,172–181).

---

<sup>1</sup> Capítulo publicado em inglês em: Martins VL, Obana TT, Torresi, TT. Electroactivity of 3D conducting polymers in water in salt electrolyte and their electrochemical performance. J Electroanal Chem [internet].2021;880;114822-30. Available from <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114822>.

Os capacitores eletroquímicos são conhecidos por suas elevadas densidade potência e vida útil, em comparação às baterias. Contudo, dispõem de menor densidade de energia(6). Tal se deve ao fato dos capacitores eletroquímicos armazenarem energia oriunda da dupla-camada elétrica (no caso dos capacitores de dupla camada elétrica), ao passo que as baterias dependem de processos redox(182). Contudo, os materiais pseudocapacitivos, dada as suas reações faradaicas rápidas, simulam um comportamento capacitivo (pseudocapacitância) (183–186). Ou seja, tais materiais mudam de estado de oxidação, como as baterias, porém ao longo de uma faixa de potenciais. Certo comportamento provem uma capacitância específica muito maior do que a do carvão ativado, usado em capacitores eletroquímicos de dupla-camada elétrica, o que possibilita o aumento da energia específica ( $E$ ), pois  $E = CV^2/2$ , onde  $C$  é a capacitância e  $V$  a tensão de operação, respectivamente(182,187).

Há uma ampla gama de materiais que exibem o comportamento pseudocapacitivo, como os óxidos de metais de transição e os polímeros condutores (PC) (183,186,188–190). A vantagem dos polímeros condutores em relação aos óxidos de metais de transição é a de que estes são mais baratos, demandam rotas sintéticas mais simples, a temperaturas menores. Dentre os PC, o polipirrol (PPy) e o poli(3,4-etilenodioxitiofeno)(PEDOT) são candidatos interessantes a materiais para capacitores eletroquímicos, dada a sua atividade eletroquímica a potenciais negativos. Além disso, tais PC podem ser sintetizados de modo que sua morfologia incremente a área superficial e a acessibilidade do eletrólito ao material, podendo aumentar a potência do dispositivo graças a agilidade do processo redox(113,114,191–194).

Deste modo, o presente capítulo explorará o uso de PC e *WiSE* visando maximizar a capacitância e a tensão de operação, para se obter maiores densidades de energia. O PPy e o PEDOT foram usados como eletrodos negativos, ao passo que o carvão ativado (CA) como eletrodo positivo e empregou-se como eletrólito o LiTFSI 21 mol kg<sup>-1</sup>.

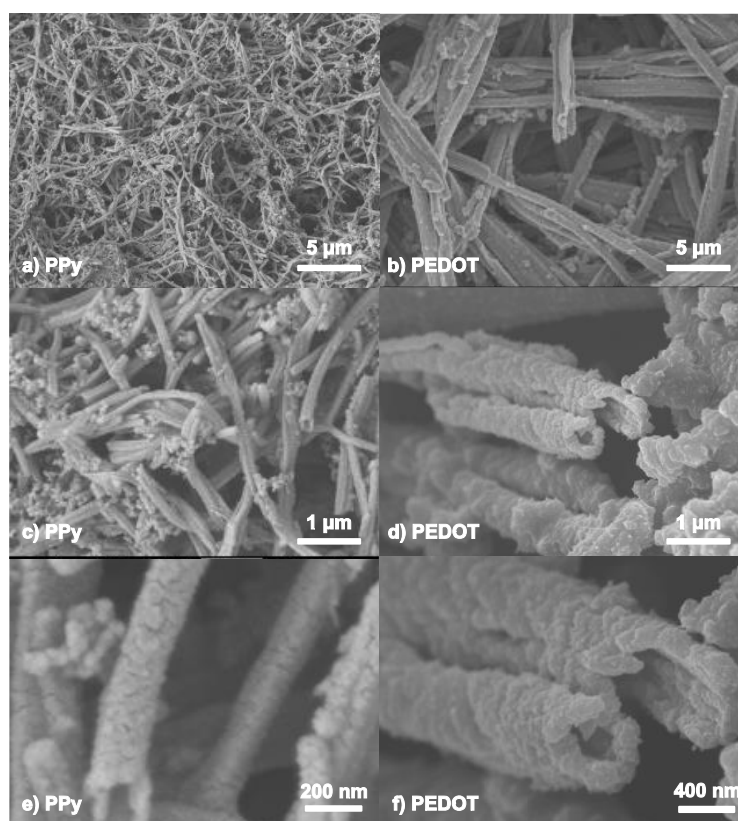
#### 4.1.2 Resultados e discussões

A figura 19 a-f mostra as imagens de MEV para o PPy (a,c,e) e o PEDOT(b,d,f), respectivamente. Observa-se que as técnicas de síntese de microtubos empregando

alaranjado de metila (PPy) e microemulsão reversa (PEDOT), conforme descrito na seção experimental, foram bem sucedidas. O PPy e o PEDOT exibem diferentes diâmetros de microtubos, 159 ( $\pm 14$ ) nm e 922 ( $\pm 125$ ) nm, respectivamente. Como esperado, a síntese via *template* químico rendeu microtubos menores, enquanto a microemulsão reversa, maiores. Os microtubos são compostos por estruturas granulares convencionais de polímeros, e alguns tubos cresceram grudados entre elas, especialmente o PEDOT, conforme corroborado pelos maiores desvios padrões. A figura 19 (c-f) mostra que os microtubos possuem estruturas ocas, favorecendo a molhabilidade do polímero(191,194).

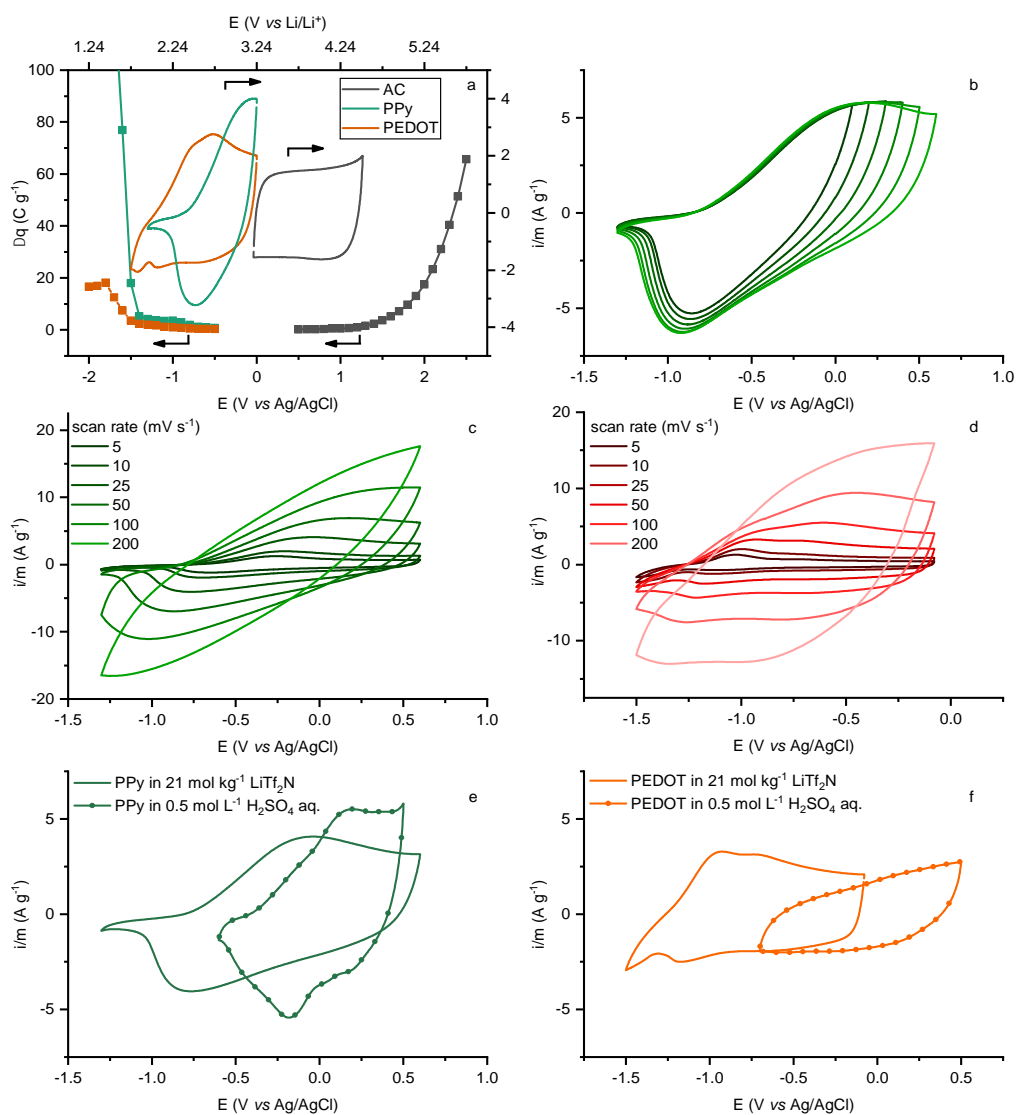
Antes dos ensaios eletroquímicos, convém se conhecer a eletroatividade do PC no eletrólito em questão, especialmente a máxima tensão de operação.

Conforme descrito na seção experimental, os materiais ativos foram misturados com CB e PTFE, durante a preparação do eletrodo. A proporção foi variada até que eletrodos com boa condutividade fossem obtidos. O PEDOT e o PPy demandaram, para tal, 20% e 25% de CB, respectivamente. Foram obtidos eletrodos com baixo teor de CB, contudo, os voltamogramas cíclicos indicaram elevada resistência.



**Figura 19:** Imagens de MEV do (a,c,e) PPy e (b,d,f) PEDOT.

O limite de potencial e as cargas coulômbicas do CA, PEDOT e PPy foram determinados usando uma célula de três eletrodos, do tipo em T-PFA da marca Swagelok®. Nesta, o material ativo foi usado como eletrodo de trabalho, eletrodos de CA bem mais pesados, como contra eletrodos e um fio Ag/AgCl como eletrodo de referência. Para se evitar a auto descarga dos eletrodos de PC, voltamogramas cíclicos foram executados a  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , ao invés de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , como descrito comumente. A diferença entre as cargas coulômbicas de carregamento e descarga ( $\Delta q = q_{\text{carga}} - q_{\text{descarga}}$ ) para o terceiro ciclo de cada janela de potencial está mostrado na figura 20a.  $\Delta q$  é um modo de indicar a eficiência coulômbica, então, quanto mais próximo de zero, maior será a eficiência coulômbica.



**Figura 20:** (a) Determinação da tensão máxima de operação para cada material ativo, por voltametria cíclica a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  em eletrólito  $21 \text{ mol kg}^{-1}$  de  $\text{LiTf}_2\text{N}$  em água. (b) Voltamograma cíclico do PPy a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  aumentando o limite positivo em intervalos de  $100 \text{ mV}$  por ciclos. Voltamogramas a diferentes velocidades de varredura para (c) PPy e (d) PEDOT. Comparação entre as eletroatividades do PPy (e) e PEDOT (f) em eletrólitos  $21 \text{ mol kg}^{-1}$  de  $\text{LiTf}_2\text{N}$  em água e  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em água.

Primeiramente, o limite do CA foi determinado varrendo-se o potencial no sentido positivo.  $\Delta q$  começa a aumentar delicadamente, conforme a janela de potencial se amplia. A segunda derivada de  $\Delta q$  em função de  $\Delta E$  (não mostrado) indica que o limite positivo do CA em tal eletrólito é de 1.3 V vs. Ag/AgCl. O voltamograma cíclico do CA, mostrado na figura 20 a, exibe um perfil quadrado característico de um capacitor eletroquímico de dupla-camada elétrica, sem reações redox aparentes na faixa de potenciais escolhida. Nota-se que a estabilidade do CA frente a potenciais positivos em LiTFSI 21 mol kg<sup>-1</sup> é maior do que a estabilidade termodinâmica total dos demais eletrólitos aquosos e se localiza abaixo do limite para o desprendimento de oxigênio determinado para tal eletrólito(195). Deste modo, procedeu-se à determinação das janelas de estabilidade dos polímeros condutores. Para isto, varreu-se os potenciais no sentido negativo. Primeiramente,  $\Delta q$  é próximo de zero, e a eficiência coulômbica é próxima de 100%, para ambos PC's. O PPy mostrou uma estabilidade menor do que o PEDOT, *i.e.*, seus processos redox perdem a eficiência a potenciais menores. Tal pode estar ligado à oxidação parcial do PPy em potenciais maiores na varredura anódica (processo de descarga, próximo ao OCP, antes dos voltamogramas). A oxidação parcial do PPy é confirmada nos perfis voltamétricos, ao passo que o PEDOT tem todos os seus processos redox ocorrendo na janela de potencial utilizada. Os limites do PPy e do PEDOT indicados pelas curvas  $d\Delta^2q/d\Delta E^2$  são -1.3 e -1.5 V, respectivamente, estando dentro da estabilidade prevista para o eletrólito, como mostrado por Bouchal e colaboradores(195), indicando que não há reação de desprendimento de hidrogênio e a consequente formação da SEI e precipitação de sais sobre os PC's.

Em suma, a tensão de operação do capacitor eletroquímico empregando CA como eletrodo positivo e PPy ou PEDOT como eletrodos negativos deve ser 2.6 V e 2.8 V respectivamente. A tabela 2 resume os parâmetros obtidos da figura 20a.

Visando um melhor entendimento dos processos redox do PPy em LiTFSI 21 m, foram executadas varreduras potenciodinâmicas, começando no limite negativo determinado anteriormente (1.3 V vs. Ag/AgCl), e aumentando o potencial de corte da varredura no sentido positivo, como mostra a figura 20 b.

Observa-se que a corrente de pico catódica aumenta conforme se aumenta o limite positivo da varredura, indicando que mais cadeias poliméricas estão participando do processo redox. Os últimos dois ciclos apresentam a mesma corrente

de pico, dado que o PPy está totalmente oxidado, quando a janela de potencial se expande de 0.5 para 0.6 V (vs. Ag/AgCl). O OCP do PPy em uma célula quiescente (após oito horas de equilibração) é aproximadamente 0 V vs Ag/AgCl, logo o PPy já está parcialmente reduzido. Tal tem um imenso impacto sobre a determinação da janela de operação, pois nem todo o PPy é levado em conta no cômputo de  $\Delta q$  e, sobretudo, influenciará o cálculo do balanço de massa nas células de dois eletrodos.

**Tabela 2** Valores dos limites determinados, a carga e o balanço da massa com o CA usado como eletrodo positivo

Material ativo	Limite(V)	Tensão de operação (V) <sup>a</sup>	carga (C g <sup>-1</sup> )	m <sub>+</sub> /m <sup>a</sup>
CA	1.3	--	75	--
PEDOT	-1.5	2.8	145	1.9
PPy	-1.3	2.6	86.3	1.2

<sup>a</sup> Tensão de operação (V) e balanço de massa dos eletrodos usando 1:1 de PC como eletrodo negativo e CA como eletrodo positivo.

Deste modo, a utilização da janela de potencial completa observada na figura 20b pode não ser apropriada para o cálculo do balanço de massa devido, pois o PPy não estará completamente oxidado quando a célula de dois eletrodos for montada. Há, portanto, um forte indício, de que o balanço de massa em uma célula assimétrica de PPy e CA como eletrodos negativo e positivo, respectivamente, é muito mais empírica do que quando uma célula CA-CA é montada, conforme se discutirá posteriormente.

A figura 20 c-d exhibe perfis potenciodinâmicos em diferentes velocidades de varredura, para células de três eletrodos contendo PPy e PEDOT como eletrodos de trabalho. O potencial foi varrido no limite de potencial onde todo o processo redox do polímero pudesse ser observado. Há uma dependência dos potenciais redox com a velocidade de varredura, para ambos PC, pois os picos de corrente ficam mais definidos em varreduras mais lentas. Tal implicará no fato do dispositivo baseado no PEDOT operar com potências maiores, pois os voltamogramas a varreduras mais rápidas são menos distorcidos do que os correspondentes para o PPy.

Sabe-se que a atividade do PC depende da velocidade da reação redox, e que a corrente depende da difusão dos elétrons e dos contra íons na cadeia polimérica. Como os contra íons difundem mais lentamente do que os elétrons, há uma resistência adicional(196,197), ou seja, a compensação de carga pelos íons é a etapa



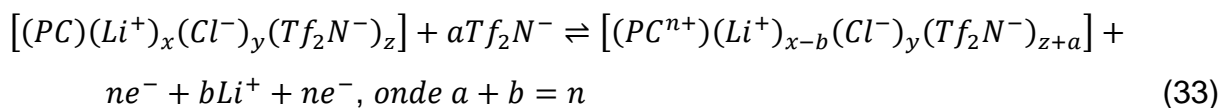
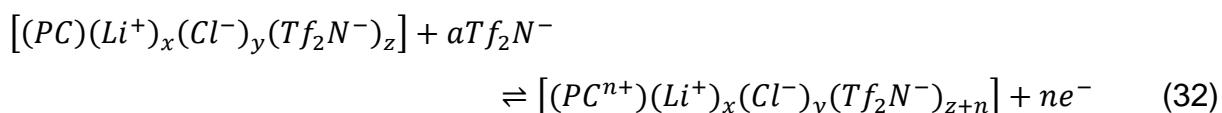
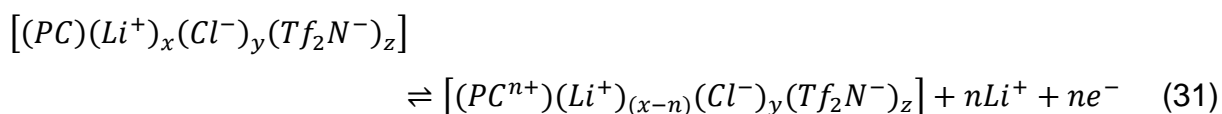
determinante, o que vai influenciar o perfil voltamétrico a diferentes velocidades de varredura(95,130,198). Deste modo, o formato dos voltamogramas vai depender da relação entre a difusão de íons e elétrons nos polímeros. As eficiências coulômbicas calculadas a partir dos voltamogramas cíclicos, à  $5 \text{ mV s}^{-1}$  é similar para ambos os polímeros, sendo 85.5% e 81.2% para o PPy e o PEDOT, respectivamente. Ressalta-se que a eficiência coulômbica aumenta conforme a velocidade de varredura, podendo chegar a 99% nas maiores velocidades.

A eletroatividade do PPy e do PEDOT em soluções aquosas de  $\text{LiTf}_2\text{N}$   $21 \text{ mol kg}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  é comparada na figura 20e e f, respectivamente. Os PC's exibem os perfis voltamétricos esperados para meios aquosos ácidos. Além disso, as limitações dos eletrólitos aquosos podem ser observadas em ambos voltamogramas dos PC's, onde se nota os limites negativos de  $-0.6$  e  $-0.7 \text{ V}$  para o PPy e o PEDOT, correspondendo a uma diferença de  $0.7$  e  $0.8 \text{ V}$ , respectivamente, em *WiSE*.

Comparando-se a eletroatividade de cada PC em meio ácido e *WiSE*, observa-se que, em *WiSE*, esta aumenta expressivamente. Além disso, nota-se que a janela eletroquímica dos polímeros também é alterada quando se muda de eletrólito aquoso convencional para *WiSE*. Esta mudança indica que a compensação de carga em *WiSE* deve diferir em relação ao eletrólito aquoso convencional. Como ambos os polímeros foram sintetizados em meio rico em  $\text{Cl}^-$ , é razoável supor que estejam dopados com tal ânion. Em meio aquoso convencional, polímeros condutores, em especial o PPy, quando dopados com ânions pequenos ( $\text{Cl}^-$ , por exemplo), exibem dois processos de compensação de carga. Um deles controlado pela troca de cátions hidratados (equação 31), outro pela inserção/ expulsão de ânions ao longo dos processos redox (equação 32). Ou seja, o balanço de massa/carga depende do meio no qual ocorre a polimerização e da taxa de carga/descarga(90,95,97,199). Considerando o estudo de Kim e colaboradores(200) acerca da inserção de íons  $\text{Li}^+$  em carbetos de metais de transição (MXenes), pode-se dizer que o  $\text{Li}^+$  hidratado é capaz de participar da compensação de carga dos polímeros condutores empregados e, como a eletroatividade de tais polímeros (PEDOT e PPy) são diferentes em *WiSE*, em comparação ao convencional meio ácido, pode-se supor que a compensação de carga seja diferente em eletrólito altamente concentrado.

Os resultados da figura 20 e e f sugerem que diferentes processos redox e de inserção/extração de íons (compensação de carga), se processam em *WiSE*, em comparação ao convencional ácido. Ademais, os perfis capacitivos dos PC's se

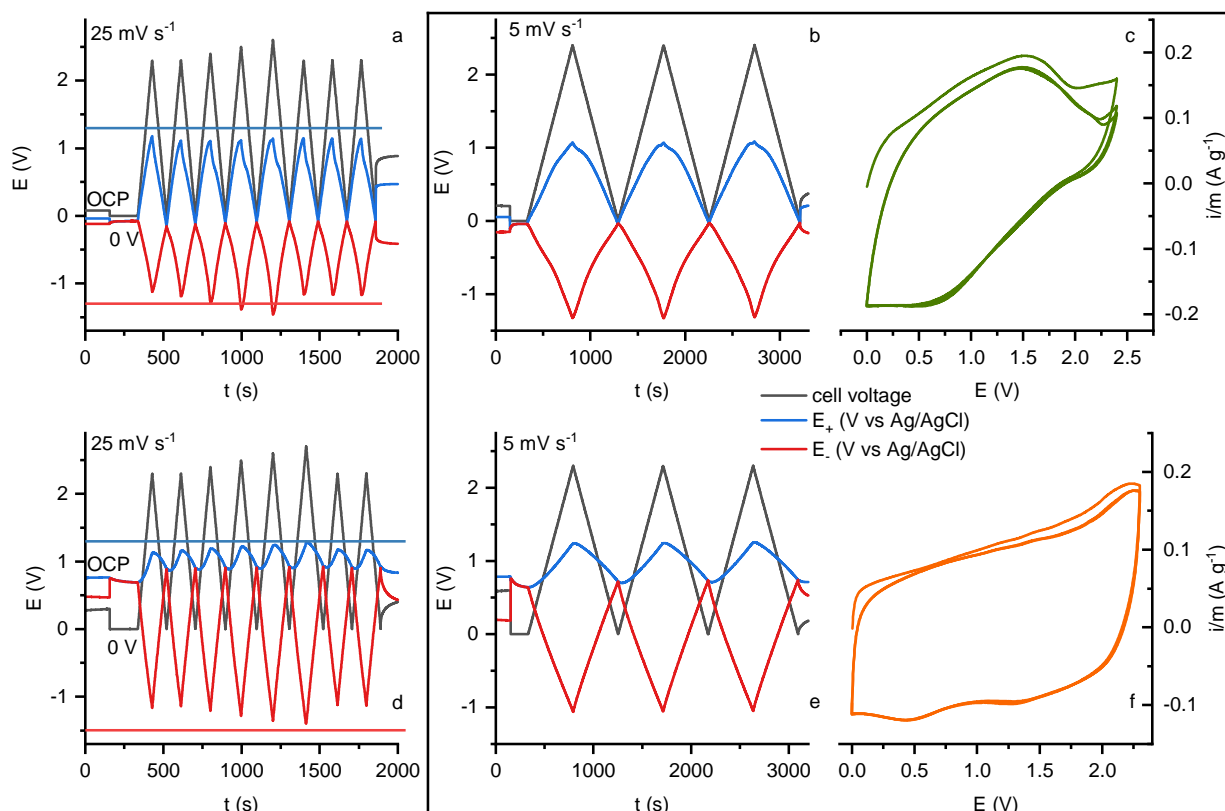
evidenciam quando se emprega *WiSE*. Ressalta-se, também, que as eletroatividades se deslocam para potenciais mais negativos, em eletrólito altamente concentrado, em comparação ao ácido, um comportamento diferente do observado quando outros materiais redox são estudados em *WiSE*. O  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  e o  $\text{LiMnO}_4$  têm seus picos redox deslocados para potenciais mais positivos, devido à mudança na atividade dos íons  $\text{Li}^+$  (163). Como o comportamento pseudocapacitivo do PPy e do PEDOT se dá em potenciais mais negativos, pode-se considerar a participação do  $\text{TFSI}^-$  na compensação de carga (equação 33), conforme se discutirá na seção 4.2.



Com base nos dados da tabela 2 e da figura 20 a, células de dois eletrodos foram montadas conforme o balanço de massa apropriado entre o CA e eletrodo negativo (um dos polímeros condutores). Um terceiro eletrodo, de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , foi usado para medir o potencial individual dos eletrodos negativos e positivos durante a ciclagem de célula, conforme descrito na seção experimental.

A figura 21 a e d mostra a tensão da célula e os potenciais dos eletrodos durante uma varredura potenciodinâmica a  $25\text{mV s}^{-1}$  para células de dois eletrodos, uma empregando PPy (21 a) e outra PEDOT (21 d) como eletrodos negativos e CA como positivo. Os limites de potencial positivo e negativos das varreduras potenciodinâmicas foram ampliados em intervalos de 100 mV, representados pelas linhas cinzas na figura 21. As linhas em cinza correspondem à tensão da célula controlada ao longo da varredura de potencial. Os potenciais individuais dos eletrodos (positivo e negativo), que definem a tensão de operação da célula, variam de acordo com o balanço de massa adequado. Quando a célula PPy-CA (figura 21 a) é ciclada a tensões maiores do que 2.5 V, apresenta um melhor balanço entre os potenciais e ocorre do eletrodo de PPy alcançar potenciais mais negativos do que o limite

estabelecido na tabela 2 (  $-1.3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ). Contudo, vale ressaltar que o eletrodo de CA opera numa janela de potenciais inferiores ao limite determinado de  $1.3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ . Tais resultados para a célula de PPy-CA (figura 21 a) indicam que há uma redução na carga consumida no eletrodo negativo, demandando uma maior quantidade de PPy para que se amplie a tensão de operação da célula.



**Figura 21:** Tensão da célula (cinza) e os potenciais individuais (V vs Ag/AgCl) do eletrodo positivo (azul) e negativo (vermelho), para uma célula de dois eletrodos com a medida de cada potencial individualmente auxiliada por um terceiro eletrodo conectado aos canais secundários e principal. Os voltamogramas a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  aumentando os limites de potencial (a e d). voltamogramas a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  no limite de potencial estabelecido (b e e) e a corrente medida (c e f) para células contendo PPy (a-c) e PEDOT (d-f)

Para a célula de PEDOT-CA (figura 21 d), observa-se outro padrão. Nota-se que o eletrodo de CA opera dentro de sua faixa de potencial completa, viabilizando uma tensão de operação da célula de  $2.7 \text{ V}$ , porém o eletrodo de PEDOT opera abaixo do seu limite negativo. Observa-se, também, que quando a célula está descarregada ( $0 \text{ V}$ ), os potenciais dos eletrodos se deslocam no sentido positivo, alterando também o potencial de carga do eletrodo de CA. Tais observações mostram que o balanço de massa entre os eletrodos positivo e negativo, para materiais pseudocapacitivos, é mais complicada em comparação aos capacitores eletroquímicos de dupla-camada

elétrica. Dada as limitações apresentadas, escolheu-se como limite de operação das células de PPy-CA e PEDOT-CA os potenciais de 2.4 e 2.3 V, respectivamente.

Deste modo, voltametrias cíclicas de tais células foram executadas à  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , entre 0 e 2.4 e 2.3 V (PPy-CA e PEDOT-CA) sendo mostrado três ciclos na figura 21 b e e. Os eletrodos positivos e negativos operam dentro da faixa de potenciais determinados anteriormente. As figuras 21 c e f mostram as correntes medidas durante os ciclos voltamétricos, para o PPy-CA e o PEDOT-CA, respectivamente. Nota-se que a célula PEDOT-CA exibe um perfil voltamétrico mais capacitivo do que a PPy-CA, conforme observado nos voltamogramas cíclicos da figura 20. Em contrapartida, a célula PPy-CA exibe um perfil com picos redox melhor definidos e mais largos. Além disso, para tal célula nota-se que a corrente é menor entre 2.4 e ca. 1.5 V, ficando constante em 0.75 V até a descarga da célula (0 V). Por outro lado, a célula PEDOT-CA exibe uma corrente constante ao longo de quase toda janela de potencial em que opera, devido ao comportamento pseudocapacitivo do PEDOT e à capacitância de dupla-camada elétrica do CA. Ambas as células dispõem de uma eficiência coulômbica de ca. 88%, indicando que os perfis de corrente observados nos voltamogramas cíclicos não alteram a eficiência do balanço de carga, porém terá impacto nas densidades de energia e potência, conforme será discutido posteriormente.

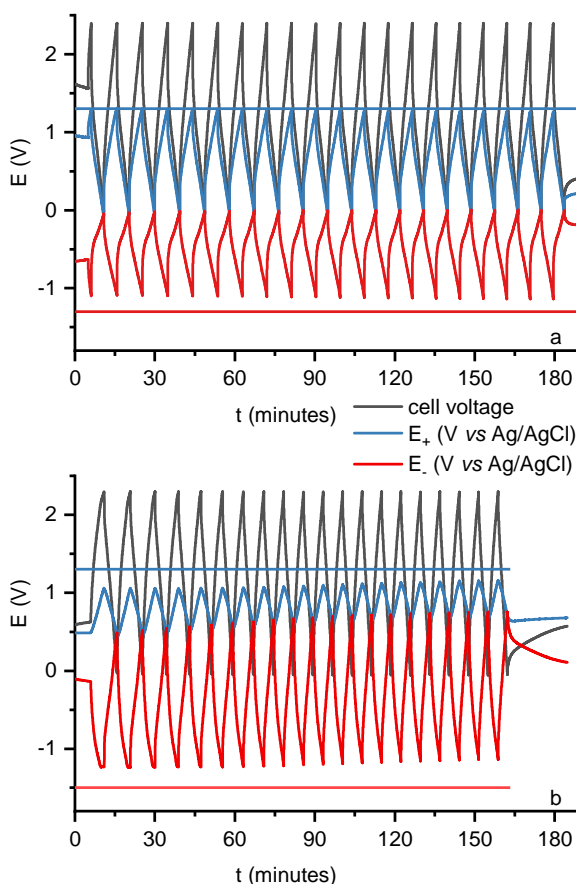
Além de experimentos voltamétricos, ensaios galvanostáticos foram executados nas células de dois eletrodos com o eletrodo de referência para medir os potenciais individuais. A figura 22 a e b mostra os perfis de tensão e potencial dos eletrodos positivo e negativo para as células de PPy e PEDOT, respectivamente, cicladas a  $0.2 \text{ A g}^{-1}$ , operando com as respectivas tensões de 2.4 e 2.3 V. Ambas as células exibem os perfis de tensão triangulares, característicos de um capacitor eletroquímico, mesmo a de PPy-CA, cujos voltamogramas mostraram picos redox bem definidos, aparentam um comportamento capacitivo quando ciclado galvanostaticamente.

Observa-se na célula de PPy-CA, que o eletrodo de CA opera entre 0 e potencial limite máximo, ao passo que o PPy, ainda pode atingir potenciais mais negativos, aumentando a tensão de operação da célula. Tal fato sugere que, a esta corrente, a massa do eletrodo positivo poderia ser um pouco maior.

Conforme observado nos ensaios em regime potenciodinâmico, os potenciais dos eletrodos do PPy e do CA, quando a célula se encontra descarregada, ficam

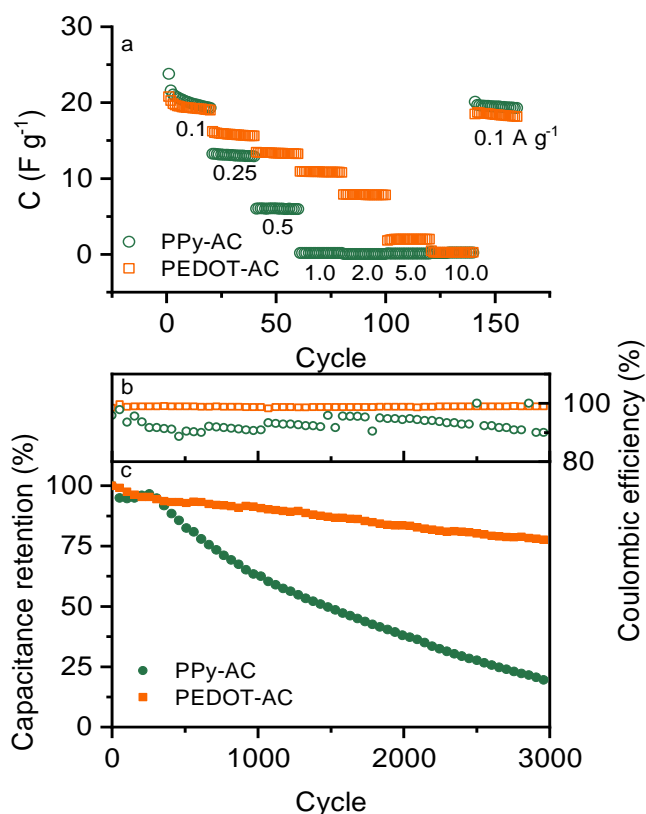
próximos de 0.0 V vs Ag/AgCl, não desviando deste padrão nos ciclos subsequentes. Em contrapartida, os eletrodos de CA e PEDOT têm seus potenciais deslocados para valores mais positivos, à medida que se procedem os ciclos de carga/descarga, também, de acordo com o observado em regime potenciodinâmico.

Deste modo, o PEDOT passa a contribuir majoritariamente para a tensão da célula. Após a o último ciclo de descarga, a célula permanece em OCV e o eletrodo de CA mantém seu potencial, enquanto o do eletrodo de PEDOT cai consideravelmente, culminando em um aumento da tensão da célula. Tal fato pode estar vinculado ao potencial de equilíbrio redox do PC. Sabe-se que o potencial de circuito aberto de PC's depende do estado de equilíbrio que o polímero atingira após a carga/descarga galvanostática e da natureza do polímero. Desta forma, tem-se que o balanço de massa considerando a carga obtida a partir dos voltamogramas cíclicos servem como uma boa indicação para um balanço que deve ser feito por tentativa e erro, empregando-se diferentes proporções, diferentemente do observado para capacitores de dupla-camada elétrica(183).



**Figura 22.** Tensão da célula (preto) e potenciais individuais (V vs Ag/AgCl) dos eletrodos positivo (azul) e negativo (vermelhos) de uma célula de dois eletrodos com a medida individual dos potenciais, auxiliada por um terceiro eletrodo conectado aos canais auxiliares e principal, durante a carga/descarga galvanostática a  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  de células contendo PPy (a) e PEDOT (b).

As células em questão também foram cicladas galvanostaticamente em outras faixas de corrente, e a capacitância de descarga correspondente se encontra na figura 23 a. No menor valor de corrente ( $0.1 \text{ A g}^{-1}$ ), ambas as células apresentam uma capacitância similar de ca.  $20 \text{ F g}^{-1}$ . As capacitâncias da célula de PPy-CA têm uma queda brusca conforme se aumenta a corrente, alcançando valores de  $13$  e  $6 \text{ F g}^{-1}$  a  $0.25$  e  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ , respectivamente, e não armazenando nenhuma carga em correntes mais altas. Em contrapartida, para a de PEDOT-CA, uma maior retenção na capacitância é observada conforme se aumenta a corrente, dispendo de  $8 \text{ F g}^{-1}$  a  $2.0 \text{ A g}^{-1}$ , confirmando a habilidade do dispositivo em operar a elevadas tensões, como indicado pela figura 23. Ademais, as células não estocam carga alguma a  $10 \text{ A g}^{-1}$ . Convém citar que os valores de capacitância específicas de ambas as células são quase metade dos obtidos para dispositivos empregando LiTFSI *WiSE*  $21 \text{ mol kg}^{-1}$  que possuem janela eletroquímica de  $2.4 \text{ V}$ (107).



**Figura 23:** (a) capacitância de descarga para células PPy-AC (círculos verdes) e PEDOT-AC (quadrados amarelos) correspondente a carga/descarga galvanostática a diferentes correntes (b) eficiência coulômbica (c) retenção de capacitância e eficiência coulômbica do PPy-AC (círculos verdes) e do PEDOT-AC (quadrados laranjas) ao longo da carga/descarga galvanostática à  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ , de  $0$  a  $2.4$  e  $2.3 \text{ V}$ , respectivamente.

A figura 23 b e c mostra a eficiência coulômbica e a retenção de capacitância de ambos os dispositivos, ao longo de uma extensa ciclagem a  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ . A célula contendo PEDOT-CA retém sua capacitância inicial ao longo de 1000 ciclos, com eficiência coulômbica próxima a 100%. Tal eficiência coulômbica é mantida também ao longo de 3000 ciclos, contudo acompanhada de uma queda na capacitância de 23%. Por outro lado, o dispositivo baseado em PPy-CA mostra uma ligeira queda no começo da ciclagem, acompanhado de um decréscimo linear de capacitância após apenas 300 ciclos, com uma queda na retenção de capacitância após 1000 ciclos. Uma acentuada queda na retenção de capacitância de tal célula é observada após 3000 ciclos de carga e descarga, quando 20% do valor inicial é atingido.

A eficiência coulômbica variou aproximadamente 90%, indicando que processos redox irreversíveis são os responsáveis pelas quedas iniciais nas capacitâncias. Cogita-se que a diferença entre as eficiências coulômbicas de ambos os dispositivos se deva à participação de cada PC durante a carga e a descarga, como mostrado na figura 22. À medida que o PEDOT aumenta a sua eletroatividade, expandindo sua janela de potencial, sua eficiência coulômbica deve aumentar, enquanto o eletrodo de PPy não experimenta tal mudança, mantendo uma menor eficiência coulômbica inicial, como mostrado na figura 20 b.

#### 4.1.3 Conclusões parciais

PPy e PEDOT com estrutura nanotubular foram obtidos empregando-se rotas sintéticas envolvendo *template* químico (alaranjado de metila para o PPy) e microemulsão reversa para o PEDOT. Os eletrodos baseados nestes polímeros apresentaram uma ampla janela eletroquímica, em solução do tipo *water in salt* de  $21 \text{ mol kg}^{-1}$  de  $\text{LiTf}_2\text{N}$  em água. As assinaturas eletroquímicas de ambos foram deslocadas para potenciais mais negativos, em comparação ao eletrólito aquoso ácido convencional, indicando uma compensação de carga diferenciada, em *WiSE*.

Além disso, capacitores eletroquímicos assimétricos de PPy-CA e PEDOT-CA empregando *WiSE* apresentaram uma janela de 2.6 e 2.8 V, respectivamente. Para estes dispositivos, o PPy e o PEDOT tiveram um limite negativo de -1.3 e -1.5 V vs Ag/AgCl, respectivamente. Contudo, o balanço de massa usando materiais

pseudocapacitivos com eletrodos de CA mostrou ser muito mais complicado do que com capacitores de dupla camada elétrica puros, devido ao potencial de circuito aberto dos eletrodos pseudocapacitivos antes de depois da ciclagem. Ensaios de ciclagem galvanostática mostram que a célula de PEDOT-CA retém mais capacitância do que a de PPy-CA, à medida que a corrente aumenta, conforme previsto pela caracterização eletroquímica dos polímeros. A eficiência coulômbica durante a ciclagem extensa mostra que reações parasíticas na célula de PPy-CA são responsáveis pela queda na capacitância, ao passo que a de PEDOT-CA retém 77% de sua capacitância inicial após 3000 ciclos. Os resultados apresentados mostram que o emprego de PC's juntamente com eletrólitos tipo *WiSE* podem viabilizar dispositivos com elevada densidade de energia, apesar de algumas otimizações nas células serem necessárias, para que se possa tirar proveito destas potencialidades.

## 4.2 ESTUDO DA INTERFACE DE PPY EM ELETRÓLITO *WiSE*<sup>2</sup>

### 4.2.1 Preâmbulo

A demanda da contemporaneidade por aparelhos eletrônicos portáteis requer dispositivos de armazenamento eletroquímico capazes de operar a elevadas taxas de carga/descarga, com apreciável densidade de potência, vida útil e segurança(7,201). Deste modo, capacitores eletroquímicos despontam como bons candidatos para atender essa demanda(6,73,76,202), dados os seus mecanismos de armazenamento de energia. Especificamente, os capacitores eletroquímicos baseados em materiais pseudocapacitivos figuram como dispositivos interessantes, dado ao fato de armazenarem energia a partir de reações faradaicas rápidas que se processam na superfície do eletrodo. Apesar do fato deste tipo de reações comprometerem a vida útil do eletrodo, elas viabilizam dispositivos com maiores densidades de energia(6,76), diferentemente de outros CE's.(6,85,202). Dentre os materiais que apresentam o

---

<sup>2</sup> Capítulo publicado em inglês em: Obana TT, Leite MML, Martins VL, Torresi RM. Downplaying the role of water in rheological changes of conducting polymers by using water in salt electrolytes. *Phys Chem Chem Phys*. 2021; 23: 12251-12259. Available from DOI: 10.1039/d1cp01003d.



comportamento pseudocapacitivo, os polímeros condutores, tais quais o polipirrol,(73,76,85) são mais baratos e fáceis de serem obtidos (85,202,203). Deste modo, várias estratégias foram adotadas pretendendo viabilizar capacitores eletroquímicos baseados em PC's, especialmente visando aumentar a vida útil do dispositivo(73,77).

Um dos principais empecilhos ao amplo uso de PC's como materiais eletródicos é o encurtamento da vida útil do dispositivo associado às transformações volumétricas do PC durante o processo redox(6,73,77,204). Comumente, são empregados compósitos de PC's com carbonos, metais e cerâmicas, apesar da rota sintética não ser tão simples(73). Ademais, o eletrólito desempenha um papel importante em termos de segurança dos dispositivos baseados em PC, visto que os eletrólitos preferenciais são os ácidos ou orgânicos(73,100,205). Para se contornar tal problema, convém o emprego de eletrólitos altamente concentrados, definidos como *WiSE*(105). Nos *WiSEs*, a massa e o volume do sal são maiores do que os da água (mais do que 5 mol de sal por kg de solvente, no caso do LiTFSI) (103,105). Nesta situação, o número de moléculas de água presente na camada de solvatação do Li<sup>+</sup> é menor do que em meio aquoso convencional, resultando em uma intensificação da interação íon-solvente e num aumento da estabilidade do eletrólito, expandindo o potencial de eletrólise da água para além do limite termodinâmico (1.23V)(105,206).

Apesar da abundância de estudos envolvendo eletrólitos *WiSE* e dispositivos de armazenamento de energia, poucos se direcionam aos baseados em polímeros condutores(110,203). Deste modo, o presente capítulo se dedicará ao estudo dos efeitos do eletrólito *WiSE* sobre as transformações mecânicas de filmes de PPy e como isto afeta a estabilidade deste material enquanto eletrodo de capacitor eletroquímico.

Para este fim, duas metodologias foram empregadas: a microbalança de cristal de quartzo eletroquímica com dissipação (MCQE-D) e a análise dínamo-voltamétrica (ADV). Ambas são comumente empregadas no estudo da deformação mecânica e na reologia de filmes poliméricos. Ensaio de MCQE-D são fundamentais para o estudo da compensação de carga de polímeros(88,97,207), mostrando a relação entre o estado de oxidação do filme e parâmetros reológicos, por meio do cômputo dos módulos elástico ( $\mu$ ) e de perda ( $G''$ )(124,148,208), que são parâmetros atrelados à flexibilidade/rigidez do filme. As medidas de dissipação (MCQE-D) permitem discussões qualitativas acerca da reologia do filme, medindo simultaneamente a

variação de frequência ( $\Delta f$ ) e dissipação ( $\Delta D$ )(134,137,209) . Estes aspectos, juntamente com as modelagens hidrodinâmicas e viscoelásticas tornaram a *EQCM-D* uma ferramenta poderosa no estudo de materiais para armazenamento de energia(137,142,209).

Ressalta-se que a ADV, que consiste no registro dos ângulos de deslocamento de fitas de polímero condutor (na forma de eletrodos “bicamada” como proposto por Otero e colaboradores)(153,156) ao longo da varredura potenciodinâmica, é um modo interessante de se explorar os efeitos do eletrólito, tais como concentração e espécies, sobre o ângulo de deslocamento (153,158,210,211).

A combinação de ambas técnicas permite que se estude a influência do LiTFSI *WiSE* sobre a deformação volumétrica de filmes de PPy finos e espessos e como tal eletrólito pode aumentar a retenção de energia dispositivos baseados em PC's ao longo de vários ciclos de carga e descarga.

## 4.2.2 Resultados e discussões

### 4.2.2.1 Ensaios de MCQE-D

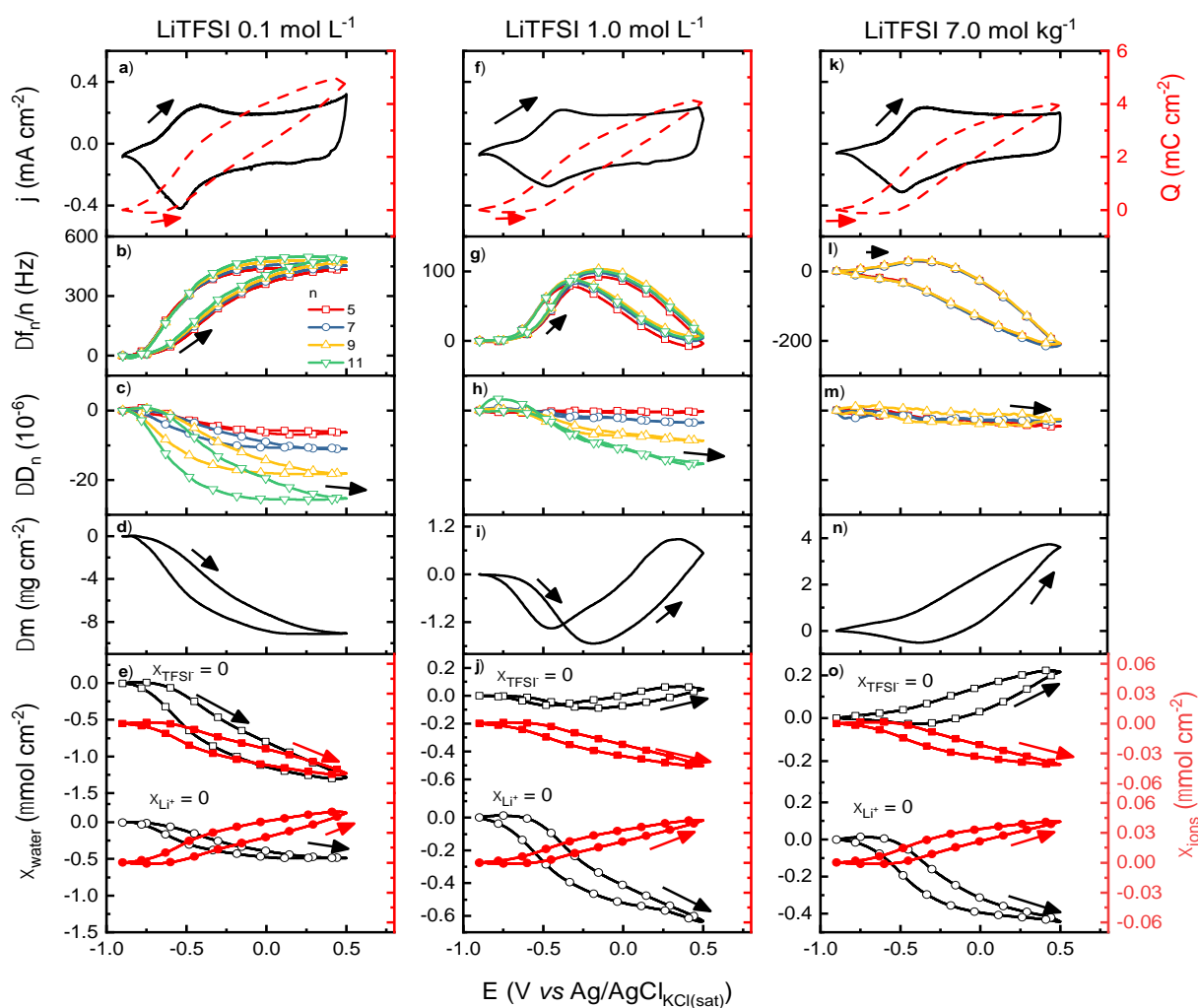
As medidas de MCQE-D juntamente com as voltametrias cíclicas foram executadas visando se investigar os efeitos do LiTFSI 7.0 mol kg<sup>-1</sup> (LiTFSI-*WiSE*) sobre a compensação de carga e a reologia dos filmes de PPy(DBS). Para se comparar com os convencionais eletrólitos *salt-in-water* (*SiWE*), ensaios em soluções aquosas de LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup> e 1.0 mol L<sup>-1</sup> (LiTFSI-*SiWE*) também foram feitos. As figuras 24 a, 24 f e 24 k mostram os perfis potenciodinâmicos  $j/E$  e  $Q/E$  para o filme PPy(DBS) em eletrólitos LiTFSI-*SiWEs* e LiTFSI-*WiSE*. Os dados de MCQE-D para os LiTFSI-*SiWEs* mostram que os harmônicos nos perfis de  $\Delta f_n/n$  (figura 24 b e 24 g) não se sobrepõem completamente e apresentam significativos valores de  $\Delta D_n$  (figuras 24 c e 24 h), indicando claramente mudanças viscoelásticas durante o processo redox(126,134). Logo, não é possível aplicar a equação de Sauerbrey para se computar a variação de massa ( $\Delta m$ )(134,143), sendo necessário recorrer à

modelagem viscoelástica, para se obter os valores de  $\Delta m$  relacionados a tais perfis de frequência e dissipação, conforme indicado na seção 3.2.2. Os perfis de  $\Delta f_n/n$  e  $\Delta m$  para o PPy(DBS) em LiTFSI *SiWE* (figuras 24b, 24d, 24g e 24i) estão de acordo com os obtidos em outros estudos relacionados ao PPy dopado com surfactantes(97,210,212). Durante a oxidação do PPy(DBS) em 0.1 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI *SiWE* (-0.7 V) um decréscimo nos valores de  $\Delta m$  é observado, devido à expulsão de cátions, a tendência se reverte ao longo do processo de redução (figura 24d). Em LiTFSI 1.0 mol L<sup>-1</sup>, ao longo da oxidação, um aumento de massa é observado devido à inserção de ânions(90,212), começando em -0.16 V até a oxidação completa do polímero. Tais tendências são revertidas durante a redução do filme. Além disso, a oxidação do PPy(DBS) é acompanhada pelo decréscimo nos valores de  $\Delta D_n$  para ambas as soluções de LiTFSI-*SiWEs*. Deste modo, tem-se que o PPy(DBS) se torna rígido, recuperando a sua flexibilidade durante a redução. Normalmente, a diminuição nos valores de  $\Delta D_n$  está vinculado ao desintumescimento de polímeros e o consequente enrijecimento(126,134), indicando que o processo de oxidação do PPy(DBS) é acompanhado da perda de água de cátions (para o LiTFSI 1.0 mol L<sup>-1</sup> alguns ânions são inseridos concomitantemente), como já descrito na literatura(90,148,155,213). Ensaio em soluções *SiWE* de cloreto de metais alcalinos (figura A1 do apêndice) levam às mesmas conclusões acerca dos valores de  $\Delta D$  para as soluções de LiTFSI *SiWE*, contudo uma histerese nos perfis de  $\Delta f_n/n$  é observada ao longo da redução, devido à expulsão de ânions.(95)

Todavia, os ensaios em LiTFSI-*WiSE* se destacam dos demais. As figuras 24 l, 24 m e 24 n mostram os perfis de  $\Delta f_n/n$ ,  $\Delta D_n$  e  $\Delta m$  para o PPy(DBS) em LiTFSI-*WiSE*, respectivamente. Primeiramente, as curvas de  $\Delta f_n/n$  se sobrepõem completamente, para todos os harmônicos, e os valores  $\Delta D_n$  são muito menores que os de  $\Delta f_n/n$  (por exemplo,  $<5.0 \cdot 10^{-6}$ ).

Tais resultados mostram que o filme de PPy(DBS) sofre pouca deformação estrutural, de modo que sua oscilação não se desacopla da do cristal de quartzo, mantendo a validade da equação de Sauerbrey(126). Outra diferença observada entre os ensaios em LiTFSI *WiSE* e *SiWE* são os perfis de  $\Delta m$  nas figuras 24 d, 24 i e 24 n. O aumento nos valores de  $\Delta m$  ao longo da oxidação do PPy(DBS) em LiTFSI *WiSE* (Figura 24 n) indicam que espécies estão sendo inseridas no filme. Deste modo, cogita-se a participação do íon TFSI<sup>-</sup> na compensação de carga, sendo tal inserido ao passo que uma quantidade mínima de água é ejetada. Tal interpretação é razoável,

pois, como proposto por Borodin, soluções  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  LiTFSI *WiSE* dispõem de apenas 60% de moléculas de água livre(109,214) . Este baixo teor de água, em comparação às soluções *SiWE*, altera as camadas de solvatação e a interação íon-solvente. Estudos de dinâmica molecular indicam que as moléculas água nas camadas de solvatação do  $\text{Li}^+$  caem de  $\sim 8$  (em eletrólito *SiWE*) para  $\sim 2.5$  (LiTFSI  $21 \text{ mol kg}^{-1}$ , *WiSE*)(109,214).



**Figura 24:** Perfis potenciodinâmico  $j$ - $E$  (linha preta cheia) e  $Q$ - $E$  (linha tracejada vermelha) (a, f, k), perfis de  $(\Delta f_n/n)$ - $E$  (b, g, l) e  $\Delta D_n$ - $E$  (c, h, m) em diferentes harmônicos ( $5^\circ$  quadrados verdes,  $7^\circ$  círculos azuis,  $9^\circ$  triângulos amarelos apontando para cima e  $11^\circ$  triângulos verdes apontados para baixo), perfis de  $\Delta m$  modelados - $E$  (d, i, n) e quantidade de íons trocados (círculos vermelho cheio para ânions e quadrados vermelhos cheios para cátions) e perfis de quantidade de água troca (quadrado vasado preto,  $\zeta_{\text{ânions}} = 0$  e círculos vasados pretos,  $\zeta_{\text{cátions}} = 0$ ) (e, j, o) para filmes de PPy(DBS) em eletrólitos LiTFSI  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  (*WiSE*), a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Figura reproduzida da referência (215) com permissão da *PCCP Owner Societies*.

Além disso, os cálculos mostram que os ânions TFSI<sup>-</sup> e os cátions Li<sup>+</sup> começam a participar na camada de solvatação um do outro. Deste modo, esta natureza

diferenciada nas camadas de solvatação do Li<sup>+</sup> e TFSI<sup>-</sup> em *WiSE* drasticamente afeta a compensação em polímeros condutores, como indicam os perfis de  $(\Delta f_n / n) / E$  e  $\Delta m / E$  na figura 24. Ademais, o baixo teor de água livre (~60%) em soluções 7.0 mol kg<sup>-1</sup> de LiTFSI-*WiSE* é suficiente para se evitar a transformação estrutural expressiva do PPy(DBS) durante a compensação de carga.

Para um melhor entendimento das espécies que tomam parte na compensação de carga dos filmes de PPy(DBS) em LiTFSI-*WiSE* e LiTFSI-*SiWE*, convém se calcular a quantidade de espécies trocadas ( $\xi$  em mol cm<sup>-2</sup>) a partir dos valores de  $\Delta m$  modelados e a carga consumida, conforme mostram as equações 34 e 35:

$$\xi_{C^+} + \frac{W_{solvente}}{W_{CA}} \xi_{solvente} = \frac{\Delta m}{W_{CA}} + \frac{W_{e^+} q}{W_{CA} F} \quad (34)$$

$$\xi_{A^-} + \frac{W_{solvente}}{W_{CA}} \xi_{solvente} = \frac{\Delta m}{W_{CA}} - \frac{W_{A^-} q}{W_{CA} F} \quad (35)$$

Nas equações 34-35,  $\xi$ ,  $\Delta m$ ,  $W$ ,  $q$  e  $F$  correspondem à quantidade trocada, variação de massa calculada dos dados de *EQCM-D*, massa molecular, carga e constante de Faraday, respectivamente. Os sobrescritos C<sup>+</sup>, A<sup>-</sup> e CA correspondem ao cátion, ânion e ao relativo sal, respectivamente.

Tais equações consideram duas situações: compensação de carga controlada pela troca de cátions e água (equação 34), apenas, e pela troca de ânions e água (equação 35), somente. Assim, para a oxidação do PPy(DBS) em LiTFSI-*SiWE*, figura 24 e (LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup>) observa-se que os valores de  $\xi$  para cátions (quadrados vermelhos cheios) e água (quadrado preto vasado) têm o mesmo sinal (negativo). Tal indica que as espécies são ejetadas do filme(90,95), culminando no desintumescimento do PPy e decréscimo nos valores de  $\Delta D_n$  (figura 24 c e 24 h), como já discutido. Se um mecanismo de compensação de carga controlado apenas pela troca de TFSI<sup>-</sup> fosse levada em conta (círculos vermelhos cheios), haveria a inserção dos ânions e expulsão de água durante a oxidação, o que não corresponde aos valores de  $\Delta m$  obtidos (figura 24 d). Além disso, a figura 24 j (LiTFSI 1.0 mol L<sup>-1</sup>) mostra que uma dinâmica de compensação baseada na expulsão de Li<sup>+</sup>/água (valores negativos de  $\xi$ ) e inserção de TFSI<sup>-</sup> (valores positivos de  $\xi$ ) corresponde ao perfil de  $\Delta m$  observado (figura 24 i), ao invés de uma considerando apenas Li<sup>+</sup>/água ou TFSI<sup>-</sup>/água. Convém dizer que os valores de  $\xi$  para *SiWEs* de cloreto de metais alcalinos,

levam às mesmas conclusões obtidas para o LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup> *SiWE* (figura A1 do apêndice).

Algumas considerações importantes podem ser feitas para o PPy(DBS) em LiTFSI-*WiSE*, a partir dos valores de  $\xi$  na figura 24 o. Novamente, para tal, duas situações limites envolvendo apenas a troca de TFSI<sup>-</sup>/água ou Li<sup>+</sup>/água foram consideradas.

Levando em conta apenas a troca de Li<sup>+</sup>/água, ambos deveriam ter sinais de  $\xi$  negativos, ao longo da oxidação, correspondendo à expulsão de espécies da matriz polimérica. Contudo os valores de  $\xi$  calculados, não considerando a participação de íons TFSI<sup>-</sup>, indicam que ao longo da oxidação do filme em LiTFSI-*WiSE*, moléculas de água são inseridas ( $\xi > 0$ ) e, concomitantemente, íons Li<sup>+</sup> são ejetados, o que não corresponde ao observado experimentalmente. Por outro lado, para uma dinâmica de compensação de carga controlada apenas pela troca de TFSI<sup>-</sup>/água tem-se que, durante a oxidação, os íons TFSI<sup>-</sup> deveriam adentrar à matriz polimérica ao passo que a água é expulsa, o que também não condiz com o observado experimentalmente. Além disso, considerando esta dinâmica regida pela troca de TFSI<sup>-</sup>/água, observa-se que uma quantidade de água 5 vezes maior do que a de íons seria trocada, de modo a satisfazer o perfil de  $\Delta m$  para ensaios em LiTFSI-*WiSE*. Este valor é muito próximo do obtido para o PPy(DBS) em LiTFSI 1.0 mol L<sup>-1</sup>, não correspondendo ao menor teor de água livre em LiTFSI-*WiSE*, em comparação ao LiTFSI-*SiWE*. Deste modo, visto que considerando regimes de troca iônica de apenas uma espécie, não é possível descrever os valores de  $\Delta m$  observados experimentalmente, convém dizer que em LiTFSI-*WiSE*, a compensação de carga do PPy(DBS) é controlada por ambos os íons Li<sup>+</sup> e TFSI<sup>-</sup>, acompanhados da troca de poucas moléculas de água (uma situação intermediária entre as consideradas). Novamente, tem-se um reflexo da camada de solvatação diferenciada do Li<sup>+</sup> e TFSI<sup>-</sup> em *WiSE*.

Como é sabido que a troca iônica e a deformação volumétrica em filmes de PPy depende do tamanho do dopante, os efeitos do LiTFSI-*WiSE* sobre a compensação de carga e a reologia de filmes de PPy(SO<sub>4</sub>) foram investigados, tal como feito para o PPy(DBS). As figuras A4 e A5 do apêndice mostram que o filme de PPy(SO<sub>4</sub>) é viscoelástico em todos eletrólitos *SiWE* empregados (portanto, os valores de  $\Delta m$  foram obtidos a partir da modelagem viscoelástica), e que seu mecanismo de compensação de carga é pautado na inserção de ânions e água durante a oxidação, resultando no aumentos valores de  $\Delta D$  (intumescimento do filme), conforme descrito

na literatura. Contudo em LiTFSI *WiSE* (figura A4 do apêndice), como observado para o PPy(DBS), o filme é rígido e a compensação de carga é controlada pela troca simultânea de Li<sup>+</sup> e TFSI<sup>-</sup> acompanhada do intercâmbio de pouca água.

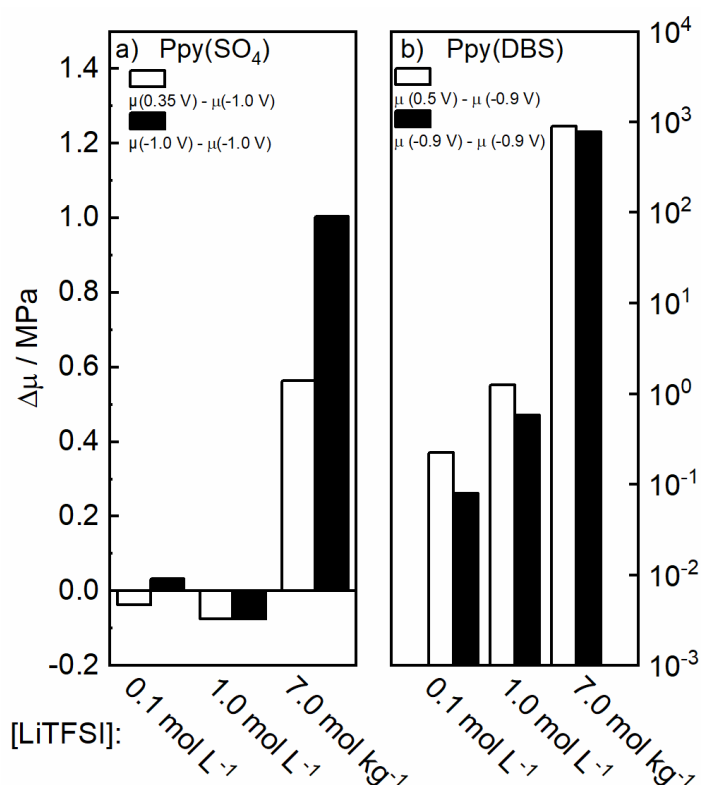
Ademais, além das discussões qualitativas sobre o comportamento mecânico dos filmes de PPy baseados nas medidas de  $\Delta D_n$  mostrados na figura 24 e A4, pode-se, também, se estabelecer uma informação quantitativa baseada no cálculo dos seus parâmetros reológicos: módulos elástico ( $\mu$ ) e de perda ( $G''$ ). Como ambos os filmes de PPy estudados em *SiWEs* são viscoelásticos, como discutido antes, é possível se obter tais parâmetros por meio da modelagem viscoelástica apropriada, como descrito na seção 3.2.2.

Paralelamente, para filmes rígidos (os que seguem a equação de Sauerbrey) tais como o PPy(DBS) e o PPy(SO<sub>4</sub>) (figura A2), em *WiSEs*, tal cálculo não é possível. Contudo, como proposto por Voinova(145) (*vide* seção 3.2.2), pode-se obter os módulos elásticos de filmes rígidos, por meio da aproximação adequada, considerando que estes filmes em *WiSE* são elásticos(145,216). Deste modo, os parâmetros reológicos para os filmes de PPy no estado completamente reduzido e oxidado, para *SiWE* e *WiSE*, estão apresentados na tabela A1 e A2 do apêndice. A figura 25 mostra as mudanças nos módulos elásticos ( $\Delta\mu$ ) para o PPy(SO<sub>4</sub>) e PPy(DBS) em LiTFSI- *SiWE* e *WiSE* mediante oxidação e redução. As correspondentes mudanças para o PPy em *SiWE* de cloretos de alcalinos estão apresentados na figura A8.

As figuras 25 e A8 mostram que o PPy(SO<sub>4</sub>), durante a oxidação em *SiWEs*, tem um aumento em seus  $\Delta\mu$  acompanhado de um diminuição nos valores de  $\Delta G''$ . Como o  $G''$  está vinculado à flexibilidade ou comportamento tipo “líquido” de polímeros, devido ao aumento da viscosidade do polímero (seção 3.2.2), normalmente, incrementos nos valores de  $G''$  estão vinculados ao intumescimento de filmes poliméricos, uma vez que a água amolece a matriz polimérica, rendendo filmes viscosos e dissipativos(126). Logo, os valores de  $\Delta G''$  observados indicam que o PPy(SO<sub>4</sub>) mediante oxidação em *SiWEs* se torna flexível, devido à entrada de água. Tais observações estão de acordo, também, com o observado, ao se estudar os perfis de  $\Delta D_n$  na figura 24.

O amolecimento do filme de PPy(SO<sub>4</sub>) durante a oxidação em *SiWEs* está vinculado também à diminuição nos valores de  $\Delta\mu$ . Como  $\mu$  está vinculado à rigidez do filme, ou comportamento tipo sólido em polímeros, tal decréscimo indica que o filme

se torna mais dissipativo e flexível, devido ao aumento no teor de água do filme. Em contrapartida, um comportamento diverso é observado durante a oxidação de filmes de PPy(DBS), em *SiWE*. Um aumento nos valores de  $\Delta\mu$ , paralelamente ao decréscimo nos  $\Delta G^\circ$  quando o filme é oxidado é notado. Estas observações indicam que o filme se torna rígido quando oxidado, devido à expulsão de água e cátions da cadeia polimérica, o que leva à compactação destas e ao desintumescimento do filme(210,217), conforme observado na análise dos perfis de  $\Delta D_n$  (figura 24).



**Figura 25:** variações nos módulos elásticos dos filmes de PPy(SO<sub>4</sub>) (a) e PPy(DBS) (b) filmes em LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup>, 1.0 mol L<sup>-1</sup> e 7.0 mol kg<sup>-1</sup>. As colunas brancas correspondem a  $\mu_{\text{oxidado}} - \mu_{\text{reduzido inicial}}$  e as colunas pretas indicam  $\mu_{\text{reduzido, final}} - \mu_{\text{reduzido inicial}}$ , e os respectivos potenciais de oxidação e redução (vs. Ag/AgCl) estão apresentados na figura 25. Figura reproduzida da referência (215) com permissão da PCCP Owner Societies

Curiosamente, ambos os filmes poliméricos em LiTFSI-*WiSE*, não apenas exibem um aumento nos valores de  $\Delta\mu$  durante a oxidação, mas também valores maiores do que os obtidos em *SiWEs* são reportados. Em *WiSE*,  $\Delta\mu$  fica na faixa de 0.55 a 1.0 MPa para o PPy(SO<sub>4</sub>) e, aproximadamente, 1 GPa para o PPy(DBS), em comparação à faixa de alguns MPa para filmes de PPy em *SiWEs* (figura 25 e A8). Estes elevados valores de  $\Delta\mu$  calculados para os filmes de PPy em LiTFSI-*WiSE*, em comparação aos *SiWE's* podem estar vinculados ao baixo teor de água disponível



para hidratar as cadeias poliméricas. Como a água plastifica os filmes de PPy, o baixo teor desta em *WiSE* pode causar o enrijecimento do polímero(210). Ademais, expressivos aumentos nos valores de  $\Delta\mu$  acompanhados por um pequeno decréscimo nos de  $\Delta D_n$  para filmes de PPy ao longo da oxidação em LiTFSI-*WiSE*, indicam que as moléculas de água saem do filme, causando o desintumescimento com desprezível efeito osmótico, devido ao baixo teor de água livre em LiTFSI *WiSE*(218,219), prevenindo transformações estruturais significativas no filme.

Além disso, as figuras 25 e A8 mostram que os valores iniciais dos módulos ( $\mu$  e  $G''$ ) não são recuperados após a oxidação, visto que os valores de  $\mu_{\text{reduzido, final}} - \mu_{\text{reduzido, inicial}}$  não são nulo nem em *SiWEs* e nem *WiSE*. Tal irreversibilidade, pode estar vinculada ao aprisionamento de espécies na matriz polimérica, tais como íons, o que rende filmes rígidos, levando a um aumento nos valores de  $\mu$ (148,210,220).

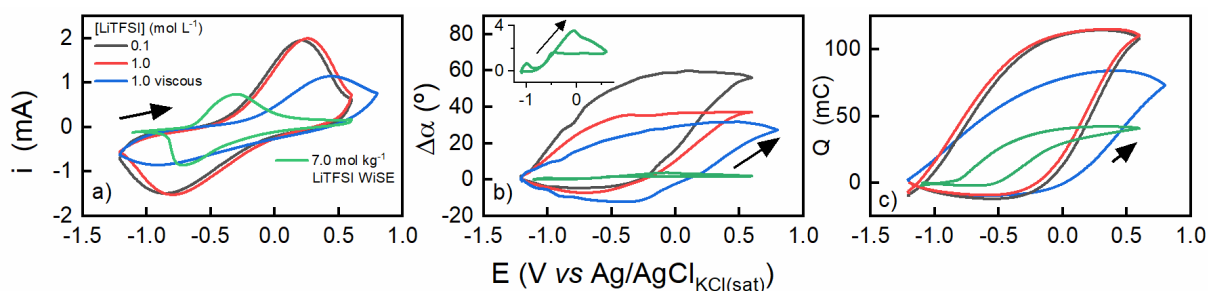
Ademais, os filmes de PPy(DBS) dispõem valores de  $\Delta\mu$  maiores do que o PPy(SO<sub>4</sub>), indicando que estes filmes são mais elásticos, refletindo numa maior estabilidade mecânica provida pelo ânion DBS<sup>-</sup>. Isto também é indicado nos valores de dissipação menores para o PPy(DBS) observados na figura 24.

#### 4.2.2.2 Análise dinamo-voltamétrica do PPy(DBS) em *SiWE* e *WiSE*

Dadas as expressivas diferenças observadas entre os filmes de PPy em *SiWEs* e *WiSE*, experimentos dínamo-voltamétricos foram executados para o PPy(DBS) em diferentes eletrólitos, e o deslocamento angular ( $\Delta\alpha$ ) em função do potencial varrido foi registrado. Convém dizer que os filmes de PPy(SO<sub>4</sub>) são muito quebradiços para tais experimentos.

A Figura 26 ilustra a resposta dínamo-voltamétrica ( $\Delta\alpha$ -E) para o PPy(DBS) em LiTFSI 0.1, 1.0 mol L<sup>-1</sup> e em *WiSE*. Como descrito por Martinez e Otero(159,221), o deslocamento angular do eletrodo bicamada de PPy(DBS) é resultado da troca de íons/água no filme. Deste modo, a figura 26 e os vídeos correspondentes (apêndice) mostram que os filmes de PPy(DBS) em *SiWE* executam um movimento de aproximação do contra-eletrodo (deslocamento no sentido horário). Tal indica que o filme se desintumesce durante a oxidação, devido à expulsão de cátions e água ao

eletrólito(211). Para os ensaios em LiTFSI-SiWE, como esperado para um dispositivo faradaico, tem-se que o deslocamento angular máximo corresponde ao máximo estado de oxidação. Nota-se que o aumento da concentração leva a uma ligeira queda no ângulo máximo de deslocamento ( $56^\circ$  para  $\sim 37^\circ$ ). Pode-se associar tal decréscimo à redução na disponibilidade de água livre com a concentração(210). Durante a redução, a bicamada prescreve um movimento de afastamento do contra-eletrodo (desloca-se no sentido anti-horário), indicando que o filme se intumescce, devido à inserção de cátions e água(211). É notório, também, a presença de processos irreversíveis, associados aos ângulos de fadiga de  $1.7^\circ$  para LiTFSI  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0.86^\circ$  for LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , correspondendo a uma carga irreversível de  $7.8 \text{ mC}$  e  $10 \text{ mC}$ , respectivamente.



**Figura 26:** Perfis potenciodinâmicos  $i/E$  (a), de deslocamento angular  $\Delta\alpha-E$  (b) e de carga consumida  $Q-E$  (c) para filmes de PPy(DBS) em LiTFSI  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta cheia), LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  (linha vermelha cheia), LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  viscoso (linha azul cheia) e LiTFSI  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  (linha verde cheia). O inset na figura 3 b) corresponde ao perfil  $\Delta\alpha-E$  obtido em LiTFSI  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$ . O PPy(DBS) apresentou uma eletroatividade em diferentes faixas de potencial para o LiTFSI  $0.1$ ,  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$ , os potenciais foram varridos de  $-1.2$  a  $-0.6 \text{ V}$ , e, para LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  viscoso, de  $-1.2$  a  $0.8 \text{ V}$  em  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . A massa de filme em contato com a solução ao longo dos experimentos foi  $1.56 \text{ mg}$  para LiTFSI  $0.1$  e  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.28 \text{ mg}$  para LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  viscoso e  $1.56 \text{ mg}$  para o WiSE. Figura reproduzida da referência (215) com permissão da PCCP Owner Societies

Contudo, os dados do eletrodo de PPy(DBS) em WiSE exibem aspectos interessantes, em relação aos SiWE. Primeiramente, o ângulo máximo de  $3.5^\circ$  não corresponde ao estado de oxidação máximo. Segundo, a curva dínamo-voltamétrica não corresponde com aquelas esperadas para o PPy(DBS), indicando que a compensação de carga muda juntamente com a transição de SiWE para WiSE. O baixo ângulo de deslocamento durante a oxidação do filme em WiSE de  $-1.0$  para  $-0.06 \text{ V}$  e o deslocamento no sentido horário indicam que íons  $\text{Li}^+$  deixam a matriz polimérica, levando ao desintumescimento do filme. Contudo, continuando a varredura de  $-0.06$  para  $0.6 \text{ V}$ , o eletrodo bicamada se desloca no sentido anti-horário, indicando

que o PPy(DBS) está recebendo ânions TFSI<sup>-</sup>. Na varredura reversa, de 0.6 a -0.52 V, o eletrodo bicamada não se move, apesar da mudança no estado de oxidação, possivelmente devido à presença de movimentos antagônicos: inserção de água/Li<sup>+</sup> e expulsão de TFSI<sup>-</sup>/água, como mostrado para experimentos onde eletrodos bicamadas de PPy, com diferentes compensações de carga são combinados(158).

Conforme mostrado na seção 4.2.2.1, os valores calculados de  $\xi$  para o PPy(DBS) em *WiSE* indicavam uma participação simultânea de ambos os íons na compensação de carga, indicando uma concordância entre os experimentos de *MCQE-D* e análise dinamo-voltamétrica.

O filme continua a se deslocar no sentido anti-horário na varredura reversa, de -0.52 V para -1.1 V, mas a posição inicial não é recuperada, e um ângulo de fadiga de  $-0.16^\circ$  é observado. Tal valor corresponde a  $\sim 4.5\%$  do valor máximo medido em *WiSE* ( $3.5^\circ$ ). Este diminuto ângulo de deslocamento reflete a dureza do filme em relação ao eletrólito *SiWE*, como observado nos valores de  $\Delta\mu$  discutidos na seção 4.2.2.1, onde foi observado que tal módulo aumenta de  $\sim$ MPa para GPa de *SiWE* para *WiSE*, indicando que o PPy(DBS) é mais difícil de dobrar em *WiSE*.

Como a viscosidade do  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  LiTFSI-*WiSE* é 6 vezes maior do que a água ( $6.06 \text{ mPa s}^{-1}$ ), não se pode descartar a possibilidade da viscosidade restringir o deslocamento do eletrodo bicamada de PPy(DBS), diminuindo seu ângulo de deslocamento. Então o ângulo de deslocamento do eletrodo bicamada em solução de LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  com viscosidade similar à de  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  LiTFSI-*WiSE* foi registrado ao longo da varredura de potencial. A figura 26 mostra que a resposta dinamo-voltamétrica do PPy(DBS) em solução viscosa de LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  é bem similar a obtida em solução não viscosa. Um ângulo máximo de deslocamento de  $27.4^\circ$  é observado em LiTFSI-*SiWE* viscoso.

Ademais, a curva de  $\Delta\alpha$  em função do potencial varrido para o filme em solução LiTFSI *SiWE* viscoso (figura 26 b) é completamente diferente do registrado em *WiSE*, mas similar ao obtido em solução não viscosa. Para verificar se estas tendências se preservam em filmes finos, ensaios de *EQCM-D* para filmes de PPy em LiTFSI *SiWE* viscoso foram executados (figuras A11 e A12). Para ambos os filmes de PPy, os perfis de  $\Delta f_n/n$  e  $\Delta D_n$  concomitantes às varreduras potenciodinâmicas em solução LiTFSI-*SiWE* viscoso foram similares aos registrados em LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  não viscoso. Deste modo, pode-se afirmar que as tendências observadas para filmes finos

(medidas de *EQCM-D*) e grossos (deslocamento de eletrodos bicamada) de PPy em LiTFSI *WiSE* reflete as propriedades únicas deste eletrólito: baixo teor de água livre e camada de solvatação diferenciada. Tais aspectos mostram que o *WiSE* pode não somente ampliar a janela de operação de dispositivos de armazenamento de energia(103), como também alterar a estabilidade mecânica de um material eletródico importante, o PPy.

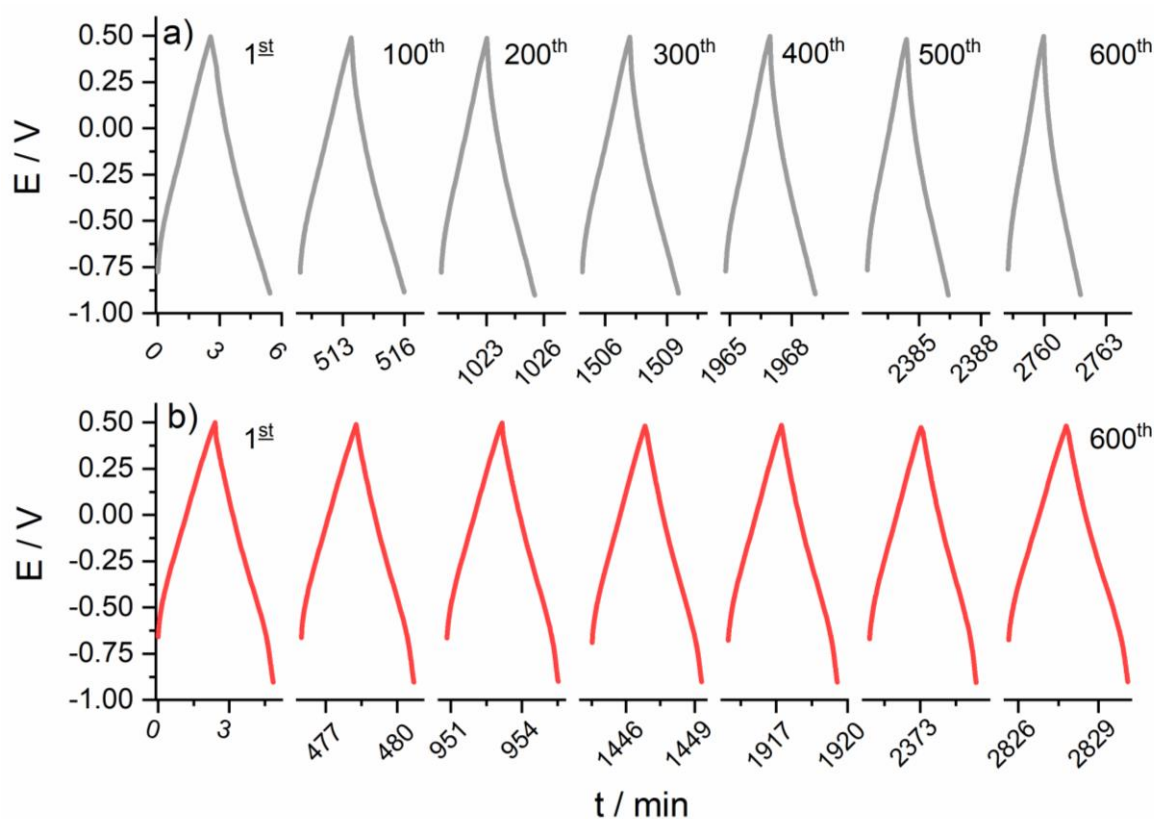
#### 4.2.2.3 A retenção de energia do PPy(DBS) em LiTFSI-*SiWE* e LiTFSI-*WiSE*:

Para se confirmar se a estabilidade mecânica conferida ao PPy(DBS) pelo LiTFSI *WiSE*, como mostrado nas seções anteriores, amplia a vida útil de um capacitor eletroquímico ao longo de ciclos de carga/descarga galvanostáticas (CDG) a  $0.5 \text{ A g}^{-1}$  (figura 27), uma célula de dois eletrodos foi montada, conforme descrito na seção experimental. Antes dos experimentos de CDG, os perfis potenciodinâmicos das células foram registrados a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (figura A13). As curvas *i/E* obtidas são similares às obtidas nos ensaios de *EQCM-D* (Figura 24), indicando que a tensão da célula é controlada pelo potencial do PPy(DBS), conforme esperado, visto que o eletrodo de CA dispõem de uma massa 30 vezes maior do que o eletrodo de PPy(DBS). Como os perfis de corrente/potencial das células não exibem um formato quadrado, característico de um capacitor eletroquímico, a performance da ao longo da ciclagem foi avaliada de acordo com a sua retenção de energia(222,223) , como mostra a figura 28.

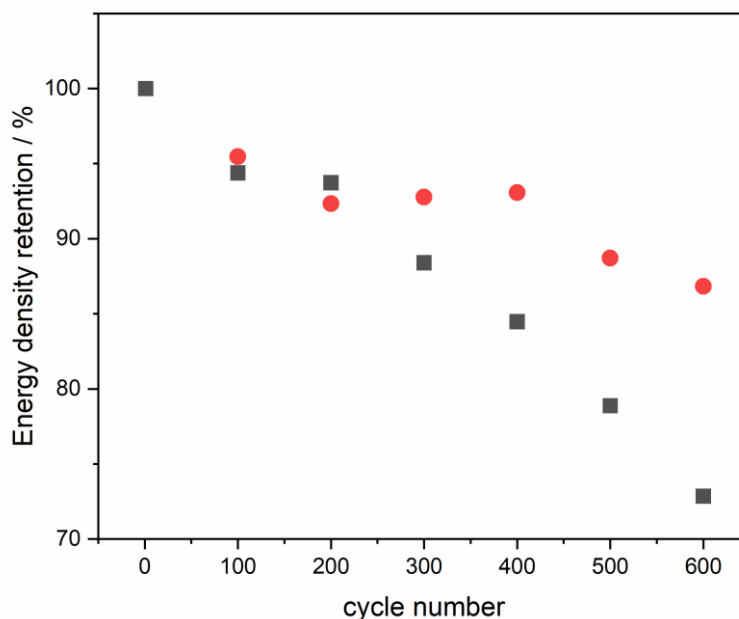
Os valores correspondentes de retenção de energia foram calculados conforme indicado na seção experimental, e representado na figura A14. A figura 28 mostra que a célula de PPy(DBS) empregando LiTFSI *WiSE* como eletrólito dispõem de valores de retenção de energia maiores do que em LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ . Após 300 ciclos, a célula de PPy(DBS) em LiTFSI-*WiSE* exibe uma queda em 7% na retenção de energia, ao passo que em solução LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  *SiWE* uma queda de 12% é observada. Após 600 ciclos, uma discrepância maior se evidencia: a célula em LiTFSI-*WiSE* exibe uma retenção de 86%, ao passo que a em LiTFSI-*SiWE* apenas 76%.

Tal tendência observada na figura 28 mostra que o baixo teor de água livre em solução  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  LiTFSI-*WiSE* não é o suficiente para suprimir completamente as

transformações volumétricas do PPy(DBS), conforme descrito nas seções anteriores. Contudo, o pouco que consegue ser suprimido é o suficiente para expandir a retenção de energia de uma eletrodo baseado em PPy(DBS), em 50%, em relação aos  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  LiTFSI-SiWE. Tal indica que os *WiSE* podem ser eletrólitos alternativos interessantes, viabilizando capacitores eletroquímicos com elevada retenção de energia, mais seguros.



**Figura 27:** Curvas de carga-descarga galvanostática a  $0.5 \text{ A g}^{-1}$  a) para o PPy(DBS)/CA ao longo de 600 ciclos em LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  (a) e b) em  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  LiTFSI (b). Figura reproduzida da referência (215) com permissão da *PCCP Owner Societies*.



**Figura 28:** Retenção de densidade de energia para o a célula de PPy(DBS)/CA sob regime de carga/descarga galvanostática ( $0.5 \text{ A g}^{-1}$ ) em LiTFSI  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  *WiSE* (círculos vermelhos fechados) e  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  LiTFSI *SiWE* (quadrado preto fechado). Figura reproduzida da referência (215) com permissão da *PCCP Owner Societies*.

#### 4.2.3 Conclusões parciais

No presente estudo, foi proposto o emprego de *WiSE* como uma forma de se expandir a retenção de energia em eletrodos baseados em PC (em 30% ao longo de 600 ciclos), devido à supressão das deformações volumétricas da matriz polimérica. O baixo teor de água livre em LiTFSI *WiSE* em comparação ao *SiWE* é o suficiente para amenizar deformação mecânica de filmes finos de PPy(DBS), conforme mostrados pela medidas de *EQCM-D*, e é o suficiente para reduzir drasticamente o ângulo de deslocamento de filmes grosso de PPy(DBS), como indicou as análises dínamo-voltamétricas ( de  $60^\circ$  para LiTFSI *SiWE* para  $3.5^\circ$  no *WiSE* correspondente).

Além disso cumpre dizer que o *WiSE* afeta significativamente a compensação de carga em filmes de PPy(DBS). Mudando de um mecanismo majoritariamente trocador de ions  $\text{Li}^+$  em LiTFSI *SiWE* para um misto em *WiSE*, como indicado nos ensaios de *EQCM-D* e análise dínamo voltamétrica.

### 4.3 DISPOSITIVO BASEADO EM CUHCF E PPY(DBS)

#### 4.3.1 Preâmbulo

A demanda da contemporaneidade por dispositivos portáteis como *notebooks*, *tablets* e *smartphones* implica numa necessidade por baterias recarregáveis duráveis, seguras e com elevada capacidade de armazenamento energético. Isto implica em eletrólitos ecológicos e não inflamáveis, por exemplo, e em eletrodos positivos e negativos com expressivas capacidades específicas.

Como abordado na introdução desta tese, os eletrodos positivos de baterias, em especial íon-Li, são cunhados como os “calcanhares de Aquiles” das baterias de íon-Li, pois, em geral, exibem capacidades específicas menores do que os eletrodos negativos. Neste sentido, convém se buscar, também, materiais que disponham múltiplos sítios redox reversíveis que proverão dispositivos com elevadas densidades de energia(39). Deste modo, os ditos análogos de azul da Prússia (do inglês, *PBA*) despontam como materiais interessantes, pois, devido à sua estrutura cristalina podem alojar diversos íons que são de interesse para baterias, tais como os monovalentes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) e bivalentes ( $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , por exemplo)(224,225). Ademais, conforme ilustra a figura 3, a estrutura 3D dos análogos de azul da Prússia, provém uma rede de transporte de iônico, favorecendo a difusão de íons sem estresse significativo da rede cristalina.

Contudo, apesar de tais fatores, o pleno emprego dos *PBA*'s enquanto materiais eletródicos enfrenta alguns obstáculos, tais como a baixa estabilidade em eletrólito aquoso (dos 190 mA h g<sup>-1</sup> que um PBA apresenta de capacidade específica, cerca de 60 mA h g<sup>-1</sup> são usados). Para contornar tal situação, algumas estratégias têm sido adotadas, como o uso de espécies redox inertes na estrutura cristalina, como o  $\text{Cu}^{2+}$  e o  $\text{Mn}^{2+}$ (39) e o emprego de eletrólitos do tipo *Water-in-Salt*. Para uma bateria de  $\text{NaTiOPO}_4/\text{NaMnHCF}$  (análogo de azul da Prússia de manganês), o emprego de um eletrólito tipo *WiSE* composto por  $\text{NaOTfN}$  9 mol kg<sup>-1</sup>+22 mol kg<sup>-1</sup>  $\text{TEAOTfN}$  viabilizou um dispositivo com eficiência coulômbica de 100% ao longo de 50 ciclos com perda de capacidade (150 mA h g<sup>-1</sup>) desprezível ao longo da ciclagem(111).

Deste modo, visando o emprego de *PBA*'s para baterias de íon-Li, convém se trabalhar com um *PBA* baseado em cobre (CuHCF), que tem se mostrado um candidato interessante para a intercalação de íons-Li e que detém, também, uma estabilidade mecânica interessante. Deste modo, o presente capítulo explorará a eletroquímica do CuHCF em eletrólitos do tipo *Salt in Water* de LiTFSI e *WiSE* e comparar com o azul da Prússia convencional. Ademais, utilizando-se um eletrodo de PPy como eletrodo negativo, se construirá um dispositivo em CuHCF/PPy em LiTFSI 21 mol kg<sup>-1</sup>.

### 4.3.2 Resultados e discussões

#### 4.3.2.1 Intercalação de íons-Li em eletrodos de azul da Prússia em LiTFSI *WiSE*.

Sabe-se que em meio aquoso dificilmente ocorre a intercalação de íons Li<sup>+</sup> em azul da Prússia, dado o tamanho do raio iônico do Li<sup>+</sup> solvatado(226). Deste modo, como em LiTFSI-*WiSE*, a camada de solvatação do Li<sup>+</sup> é diferenciada, conforme discutido nas seções anteriores, o perfil voltamétrico de filmes de azul da Prússia, eletrodepositados sobre eletrodo de carbono vítreo, em KCl, LiCl e LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup> (*SiWE*) e LiTFSI-*WiSE* nas concentrações de 7,15 e 21 mol kg<sup>-1</sup> foi estudado. Os perfis potenciodinâmicos obtidos se encontram na figura 29

Observa-se na figura 29 c a presença dos dois pares redox do azul da Prússia em KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>: um em 0.2 V e outro em ~ 0.8 V, correspondentes às transições Fe<sup>3+/2+</sup> e Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>, respectivamente. Além disso, a compensação de carga destas reações dependem se o azul da Prússia está na forma “solúvel” ou “insolúvel”(227). Quando eletrólitos tipo *SiWE* de lítio são empregados, conforme exibido pela figura 29 a e b, nota-se que o par de picos a 0.2 V, bem expressivos em KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>, perdem a definição, sendo observados “ombros” cujas correntes de pico ficam na faixa de 0,01 mA, cerca de 10 vezes menor do que em KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Contudo, evidencia-se que o par de picos em 0.9 V não perdem tanto a definição, apesar de apresentar correntes de pico menores do que as registradas em KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>.



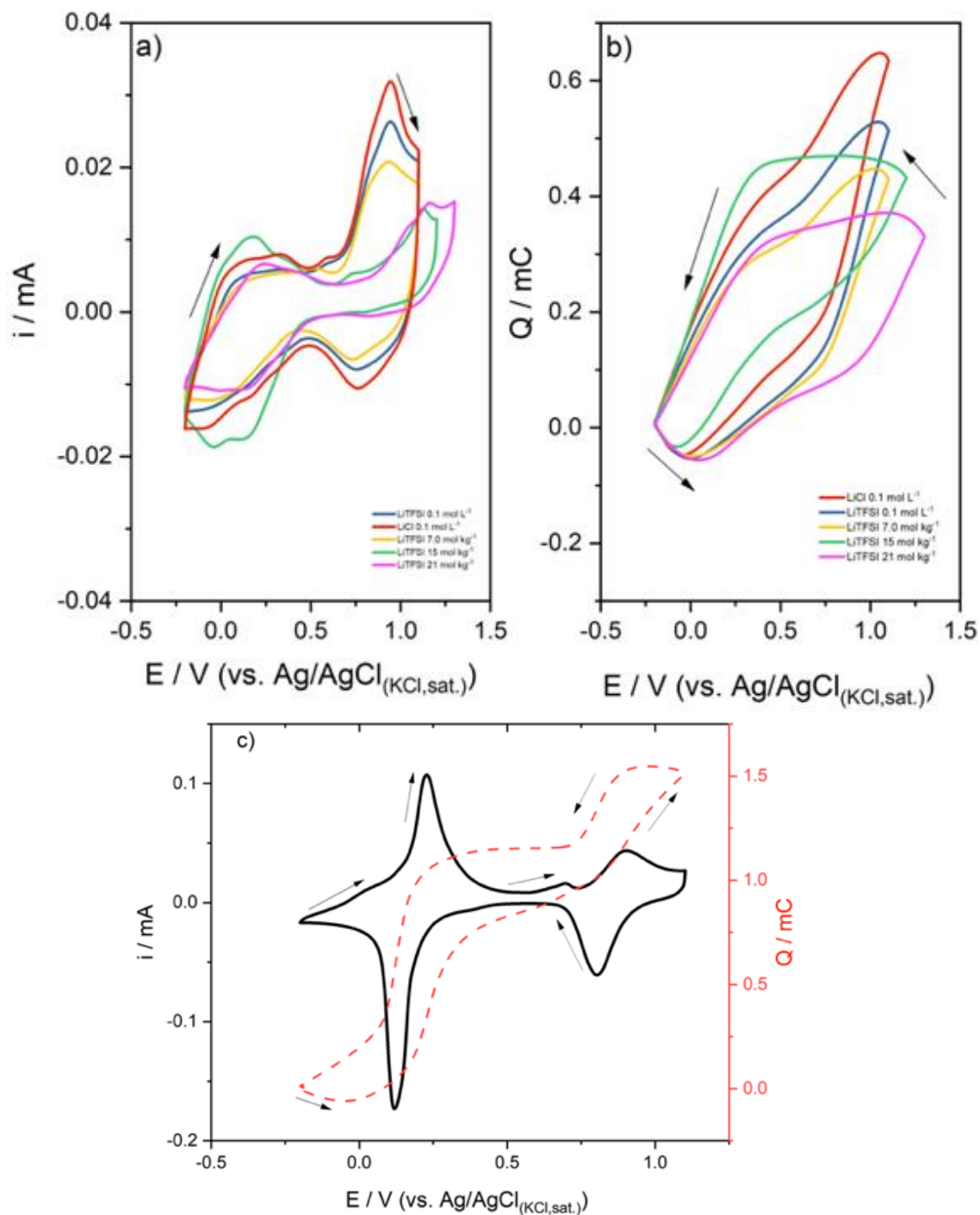
Dito isso, cogita-se que os canais formados pelo par  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  pode acomodar íons  $\text{Li}^+$ . As curvas Q/E dispostas na figura 29 c indicam também a perda de eletroatividade dos filmes de azul da Prússia em eletrólitos de lítio, em comparação à solução de KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>. A carga consumida decai progressivamente conforme se emprega os seguintes eletrólitos: LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>, LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup>, LiTFSI 7 mol kg<sup>-1</sup>, 15 mol kg<sup>-1</sup> e 21 mol kg<sup>-1</sup>.

A figura 29 a mostra também que os limite positivo do azul da Prússia se amplia mediante o uso das soluções de LiTFSI *WiSE* 15 e 21 mol kg<sup>-1</sup>, em comparação a eletrólitos de LiTFSI mais diluídos. O par de picos em 0.9 V se desloca para 1.13 V em solução 15 mol kg<sup>-1</sup> de LiTFSI e para 1,16 V em LiTFSI 21 mol kg<sup>-1</sup>. Tal fato, conforme observado para sulfetos de molibdênio em LiTFSI-*WiSE* 21 mol kg<sup>-1</sup> (163), se deve à mudança na atividade dos íons  $\text{Li}^+$ . Assim, reafirma-se a participação de íons  $\text{Li}^+$  na compensação de carga do azul da Prússia no processos redox que ocorrem a 0.9 V em eletrólito aquoso diluído ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ).

Dada a mudança de eletroatividade do azul da Prússia nos eletrólitos de trabalho, medidas de *EQCM-D* juntamente com as voltametrias cíclicas foram executadas para se investigar tais mudanças. Foram comparados os eletrólitos *salt-in-water (SiWE)*, 0.1 mol L<sup>-1</sup> de KCl, LiCl e LiTFSI. Infelizmente, ensaios em LiTFSI *WiSE* foram inviabilizados, pois a *EQCM-D* não registrou nenhum harmônico, dada a viscosidade de tal eletrólito. As figuras 30 a, 30 f e 30 k exibem os perfis potenciodinâmicos  $j/E$  e  $Q/E$  para o filme de azul da Prússia em KCl, LiCl e LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Os dados de *EQCM-D* para as soluções escolhidas mostram que os harmônicos nos perfis de  $\Delta f_n/n$  (figuras 30 b, 30 g e 30 l) se sobrepõem completamente, e os valores de  $\Delta D_n$  (figuras 30 c, 30 h e 30 m) são muito baixos em comparação aos de  $\Delta f_n/n$ , indicando que o filme é rígido, sendo válida a equação de Sauerbrey (equação 23) para o cômputo da variação de massa ( $\Delta m$ ).

As curvas potenciodinâmicas da figura 30 a, 30 f e 30 k, diferentemente daqueles exibidos na figura 29, têm seus limites positivos limitados a 0.6 V, pois em potenciais maiores há a degradação do eletrodo de Au da *EQCM-D*. Apesar disto, nota-se que o filme de azul da Prússia perde a sua eletroatividade em soluções com  $\text{Li}^+$ , em comparação com às de  $\text{K}^+$ . Enquanto em KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> o perfil potenciodinâmico do azul da Prússia exibe um par de picos redox bem definidos em 0.1-0.2 V, enquanto em LiCl e LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup>, este par não se evidencia. Ademais, em eletrólitos de  $\text{Li}^+$  as cargas consumidas e as densidades de corrente registradas

(figuras 30 b e 30 c) são muito menores do que as em KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> (figuras 30 a). Estas discrepâncias se devem à ocorrência da intercalação/ desintercalação de íons K<sup>+</sup> no azul da Prússia, conforme discutido na literatura(136).



**Figura 29:** Perfis  $i/E$ (a) e  $Q/E$  (b) para o eletrodo de Azul da Prússia em 0.1 mol L<sup>-1</sup> LiCl (linha vermelha contínua), 0.1 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI(linha azul contínua), LiTFSI 7.0 mol kg<sup>-1</sup> (linha amarela contínua), LiTFSI 15 mol kg<sup>-1</sup> (linha verde contínua) e LiTFSI 21 mol kg<sup>-1</sup> linha rosa contínua. C) Perfis  $i/E$  linha preta contínua e  $Q/E$  linha vermelha tracejada para o azul da Prússia em KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura = 20mV s<sup>-1</sup>.

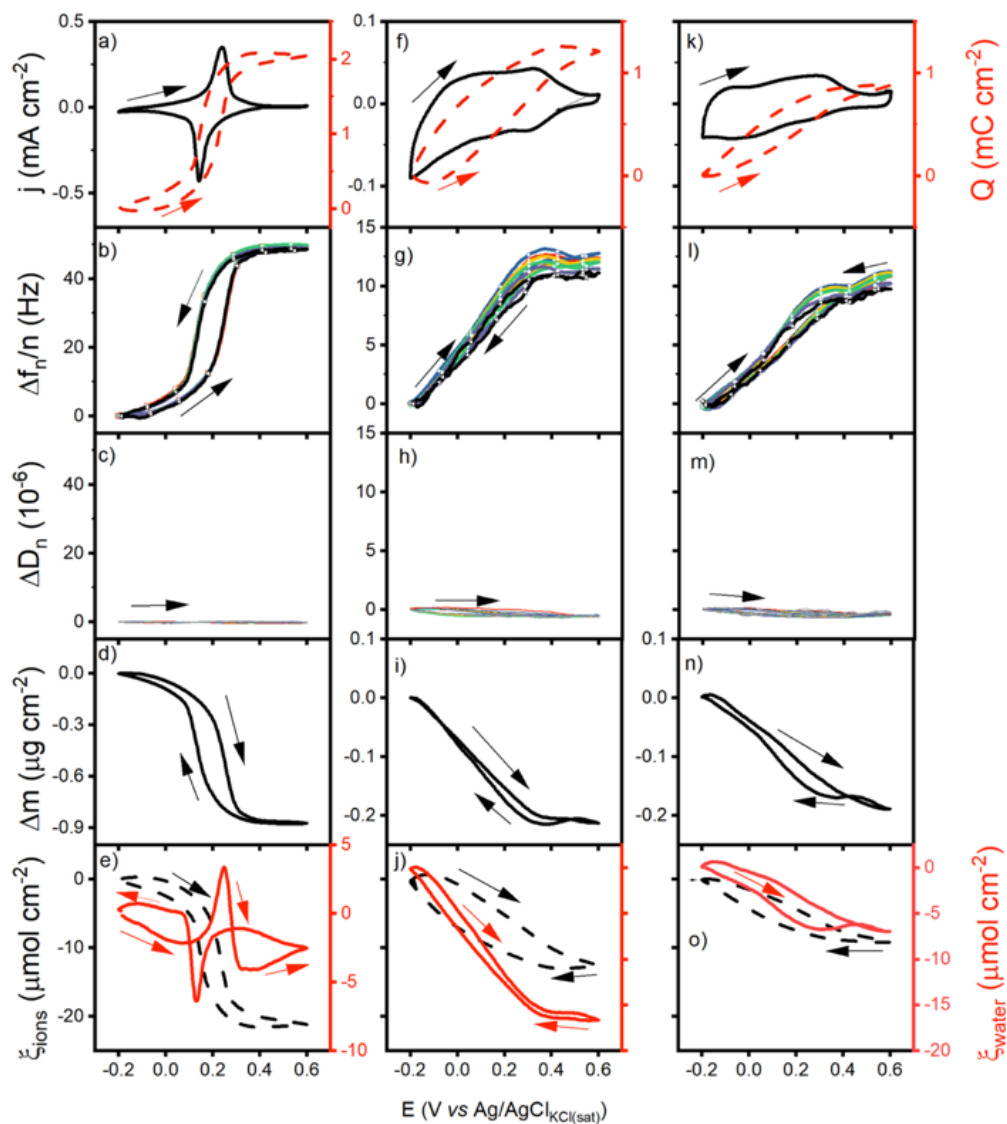
Em soluções de LiCl e LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup>, os perfis  $\Delta f_n/n$  e  $\Delta m$  mostram que, partindo-se do filme totalmente reduzido (-0.2 V), ao longo da varredura anódica, sem um processo redox evidente, há um decréscimo de massa. O processo é revertido na varredura catódica, havendo um incremento de massa até que o valor de  $\Delta m$  nulo para -0.2 V é alcançado. Na faixa de -0.2 a 0.5 V os perfis  $j/E$  correspondentes às soluções de lítio têm um formato retangular (figura 30 f e 30 k) característico de um processo pseudocapacitivo. Nesta mesma faixa, na varredura anódica, evidencia-se o decréscimo de massa (figura 30 i e 30 n). Na região de potenciais entre 0.5 e 0.6 V, quando tais perfis potenciodinâmicos perdem o aspecto pseudocapacitivo, não há variação de massa expressiva, notando-se um  $\Delta m$  constante de aproximadamente -0.2  $\mu\text{g cm}^{-2}$ . Na varredura reversa, a partir de 0.5 V há um aumento de massa, seguido de uma histerese em 0.4 V.

Os perfis de  $\Delta f_n/n$  e  $\Delta m$  para o azul da Prússia em LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> mostram que a oxidação do filme (0.1 V) é acompanhada de uma perda de massa. Conforme discutido na seção 3.2.1 desta tese, página 51, o comprimento de decaimento ( $\delta$ ) de uma microbalança de cristal de quartzo com multi-harmônico e frequência de ressonância fundamental de 5MHz varia entre 250nm ( $n=1$ ) e 68 nm ( $n=13$ ). Assim, processos ocorrendo nesta faixa de distâncias a partir da superfície do sensor podem ser detectados. Deste modo, pode-se associar os perfis de massa das figuras 30 i e 30 n a processos interfaciais tais como a adsorção/dessorção de íons Li<sup>+</sup> na superfície do azul da Prússia ou a intercalação/desintercalação de tais em camadas mais externas do material.

Conforme feito na seção 4.2.2.1, visando entender a dinâmica da compensação de carga dos filmes de azul da Prússia nos eletrólitos de trabalho, calculou-se a quantidade de mols de cátion ( $\xi_{\text{cátion}}$ ) e água ( $\xi_{\text{água}}$ ) trocados ao longo das varreduras potenciodinâmicas, conforme a equação 34. Não foi considerada a participação de ânions, pois tal é incomum em azul da Prússia. As figuras 30 e, 30 j e 30 o mostram que tanto para as soluções com K<sup>+</sup> quanto Li<sup>+</sup>, a oxidação leva à expulsão de cátions (sinal negativo de  $\xi$ ) do filme. A principal diferença entre tais se dá na quantidade e no sentido das moléculas de água envolvidas na compensação de carga.

A figura 30 e mostra que a oxidação do filme e a desintercalação de K<sup>+</sup> é acompanhada da entrada e saída de moléculas de água. Duas situações podem acontecer, a expulsão dos íons K<sup>+</sup> deixa sítios livres no azul da Prússia que podem ser

ocupados pela água e o  $K^+$  pode levar consigo algumas moléculas de água de solvatação, conforme observado na literatura(136).



**Figura 30:** Perfis potenciodinâmico  $i$ - $E$  (linha preta cheia) e  $Q$ - $E$  (linha tracejada vermelha) (a, f, k), perfis de  $(\Delta f_n/n)$ - $E$  (b, g, l) e  $\Delta D_n$ - $E$  (c, h, m) em diferentes harmônicos (3º linha azul cheia, 5º linha vermelha cheia, 7º linha amarela cheia, 9º linha verde cheia, 11º linha roxa cheia e 13º linha cinza cheia), perfis de  $\Delta m$ - $E$  (d, i, n) e quantidade de cátions trocados (linha vermelha contínua) e quantidade de água trocada (linha preta cheia) (e, j, o) para filmes azul da Prússia em eletrólitos  $KCl$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $LiCl$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $LiTFSI$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Deste modo, o balanço entre estes dois fenômenos determina o transporte global de água, que é representado pela grandeza  $\xi_{\text{água}}$ . Os perfis das figuras 30 j e 30 o mostram que as moléculas de água acompanham os íons  $Li^+$  (mesmo sinal de  $\xi$ ). Além disso, tem-se que a quantidade de moléculas de água trocadas junto com os íons lítio na solução de  $LiCl$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (máximo de  $16 \text{ nmol cm}^{-2}$ ) é muito maior do

que em LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup> (máximo de 6 nmol cm<sup>-2</sup>) e KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> (máximo de 6 nmol cm<sup>-2</sup>). Tal se deve à menor energia de hidratação do Li<sup>+</sup> ( $\Delta G_{\text{hidratação}} = -475 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) em relação ao K<sup>+</sup> ( $\Delta G_{\text{hidratação}} = -295 \text{ kJ mol}^{-1}$ )(226), deste modo, os íons Li<sup>+</sup> pode carregar consigo mais moléculas de água do que o K<sup>+</sup>.

A figura 30 o, contudo, mostra que em LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup> os valores de  $\xi_{\text{água}}$  são menores do que em LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Tal, conforme observado em estudos de *EQCM* para o azul da Prússia em eletrólito 1.0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em EC/DMC 1:2 v/v, ânions volumosos como PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, podem bloquear a superfície do material, dificultando o intercâmbio de espécies(228). Deste modo, há a possibilidade de íons TFSI<sup>-</sup> estarem bloqueando a superfície do azul da Prússia, comprometendo o intercâmbio superficial de água.

Por fim, conforme discutido anteriormente, apesar de em LiTFSI-*WiSE* com concentrações 15 e 21 mol kg<sup>-1</sup> haver uma expansão da janela eletroquímica do azul da Prússia para potenciais mais positivos, não se verifica uma intercalação de Li<sup>+</sup> mais expressiva. Assim, visando um dispositivo operando em LiTFSI *WiSE*, baseado em azul da Prússia, procedeu-se estudos com os respectivos análogos, especificamente o de cobre (CuHCF).

#### 4.3.2.2 Armazenamento de energia em CuHCF

A determinação da janela eletroquímica do CuHCF sintetizado mecanoquimicamente nos eletrólitos de trabalho foi determinada em célula de três eletrodos (malha de platina como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl<sub>(KCl,sat.)</sub> como referência) . O eletrodo de trabalho foi obtido a partir da deposição por *drop casting* de uma tinta de CuHCF/CB/PVDF, em NMP, na proporção 70/20/10, sobre um eletrodo de carbono vítreo. Depois de seco, o eletrodo foi submetido a varreduras triangulares de potencial, nos seguintes eletrólitos: soluções 0.1 mol L<sup>-1</sup> de KCl, LiCl, LiTFSI e soluções LiTFSI-*WiSE* nas concentrações de 7, 15 e 21 mol kg<sup>-1</sup>. Os perfis potenciodinâmicos registrados se encontram na figura 31.

O perfil *i/E* da figura 31 mostra que durante a oxidação do filme em KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> um pico em 0.8 V aparece, devido apenas à transição do Fe<sup>+2/+3</sup>. Ao longo da varredura catódica outro em 0.5 V, correspondendo à redução do Fe<sup>+3</sup>. Em

contrapartida, nota-se que em LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> há 3 pares de picos redox em 0.18 V, 0.58V e 0.84 V na varredura anódica e outros três na catódica (0.069 V, 0.37 V e 0.77 V). Ensaios de XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*), para CuHCF em diferentes estados de carga (potássio intercalado), mostram o desdobramento do pico anódico em 0.8 V, observado em KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>, em outros dois próximos, quando se muda o eletrólito(229). Tal foi associado à mudança no portador de carga, de K<sup>+</sup> para Mg<sup>+2</sup>, e no presente estudo de K<sup>+</sup> para Li<sup>+</sup>. Este desdobramento, conforme observado para análogos de azul da Prússia com cobalto, pode estar vinculado a uma mistura de análogos de azul da Prússia com diferentes estequiometrias.

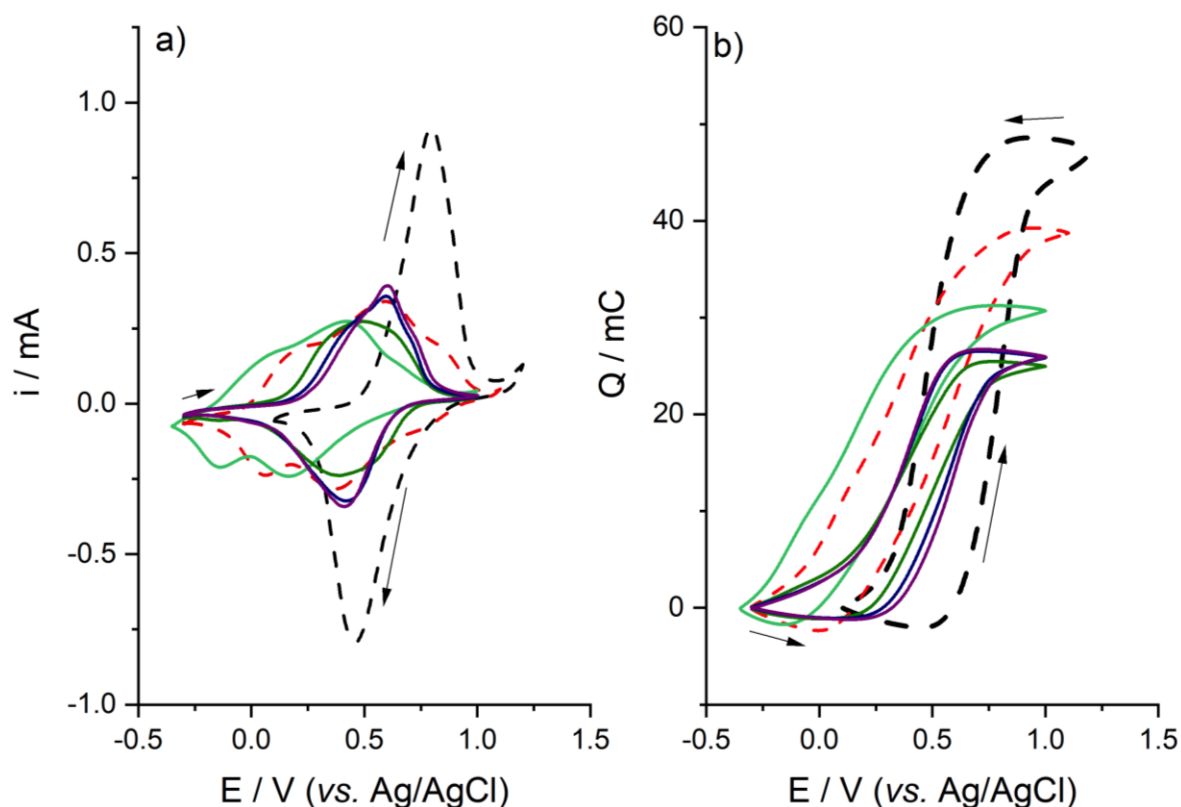
Em contrapartida, o pequeno par de picos observado na faixa de potenciais inferiores à 0.2 V, para a solução de LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>, pode estar vinculado à transição do Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> presentes nos interstícios (sítios A) dos CuHCF. Vale ressaltar que a magnitude das correntes associadas a tal transição depende da estequiometria do CuHCF.

É notório que ao se empregar LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup>, o CuHCF exibe dois pares de picos redox, 0,07 V e 0.43 V no sentido anódico e -0,14V e 0.17 V no sentido catódico. Comparando-se com o perfil *i/E* registrado em LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>, há um deslocamento para potenciais mais negativos, possivelmente, os ânions TFSI<sup>-</sup> por serem volumosos, devem interferir na intercalação de íons Li<sup>+</sup>, conforme observado para o azul da Prússia(228). O aumento da concentração de LiTFSI, até o atingir a escala de *WiSE* surte efeitos no perfil voltamétrico do CuHCF. Para eletrólitos LiTFSI-*WiSE*, registra-se apenas um par de picos redox na faixa de 0.1 a 0.7 V, que vai se definindo conforme se passa de LiTFSI 7 mol kg<sup>-1</sup> para 21 mol kg<sup>-1</sup>. Ressalta-se que, diferentemente do observado para o azul da Prússia na seção anterior, não há uma ampliação da janela eletroquímica do CuHCF em eletrólito superconcentrado.

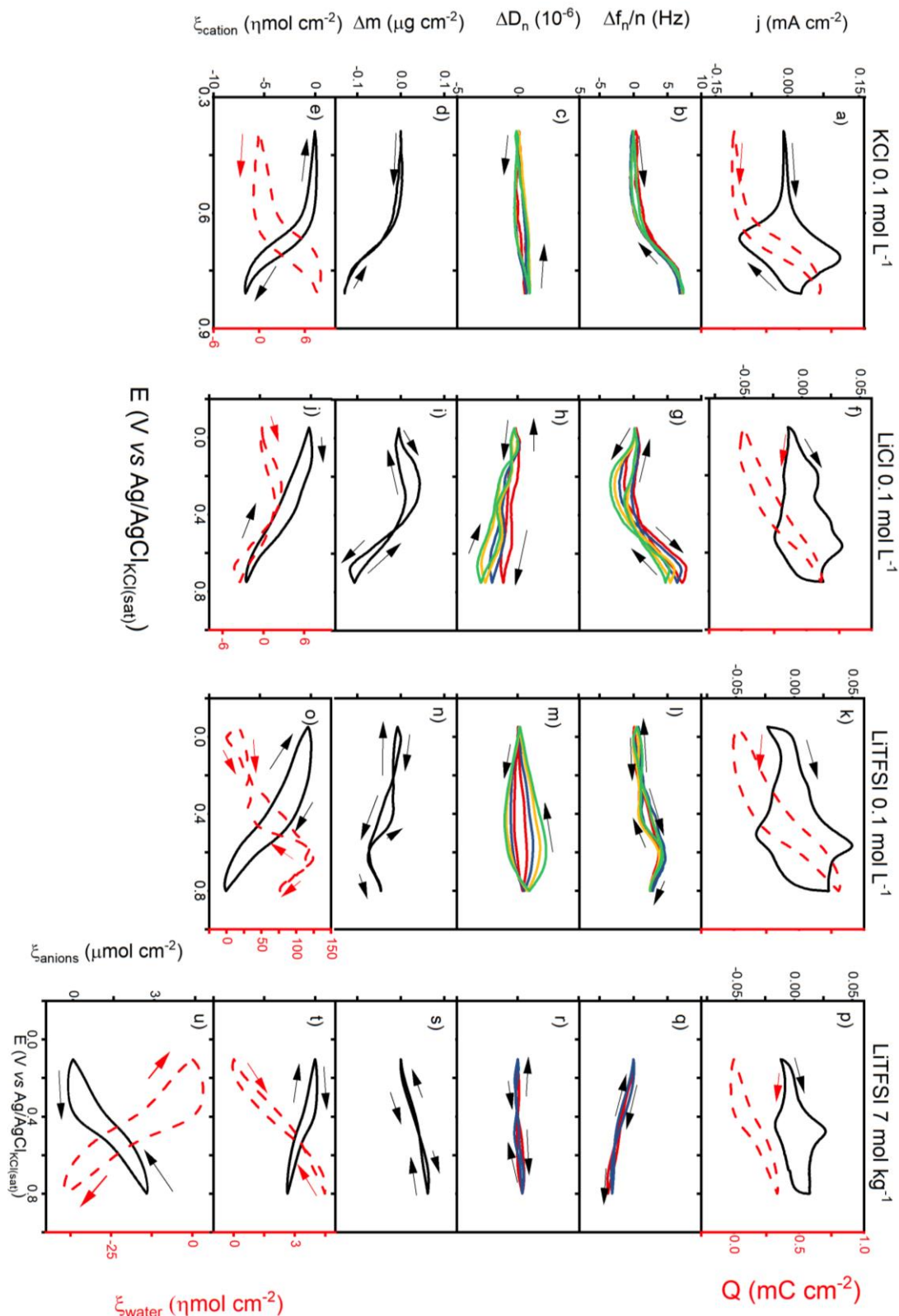
Ademais, vale ressaltar que o filme perde a eletroatividade, conforme se muda o eletrólito, como mostra a figura 31 b. A carga consumida é máxima em LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> (47 mC), decaindo para 38 mC em LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup> e 31 mC em LiTFSI 7 mol kg<sup>-1</sup>. Em solução LiTFSI 15 e 21 mol kg<sup>-1</sup> a carga consumida permanece mínima em 26mC.

Como estas mudanças nos perfis potenciodinâmicos de filmes de CuHCF, conforme o eletrólito foram observadas, procedeu-se ao estudo com *EQCM-D*. Para tal, foi eletrodepositado sobre o sensor de quartzo da microbalança, um filme de CuHCF, conforme descrito na seção experimental. Voltametrias cíclicas assistidas

pela *EQCM-D* para o filme de CuHCF em eletrólitos  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, LiCl e LiTFSI e eletrólito LiTFSI *WiSE*  $7 \text{ mol kg}^{-1}$  foram executadas e registrou-se os respectivos valores de  $\Delta f_n/n$  e  $\Delta D_n$ . As figuras 32 a, 32 f, 32 k e 32 p exibem os perfis  $j/E$  e  $Q/E$  para o CuHCF em KCl, LiCl, LiTFSI  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  e LiTFSI  $7 \text{ mol kg}^{-1}$ , respectivamente. Os dados de *EQCM-D* (figuras 32 b, 32 g, 32 l e 32 q) mostram que há uma sobreposição dos perfis de  $\Delta f_n/n$  para os diferentes harmônicos, acompanhado de valores insignificantes de dissipação (figuras 32 c, 32 h, 32 m e 32 r), apontando que o filme é rígido, sendo válida a equação de Sauerbrey (equação 23) para o cálculo da massa.



**Figura 31:** Perfis potenciodinâmicos (a) e de carga (b) para o eletrodo *drop-casting* de CuHCN/CB/PVdF em KCl  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  (linha preta tracejada), LiCl  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  (linha vermelha tracejada), LiTFSI  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  (linha verde continua), LiTFSI  $7 \text{ mol kg}^{-1}$  (linha verde oliva), LiTFSI  $15 \text{ mol kg}^{-1}$  (linha continua azul marinho) e LiTFSI  $21 \text{ mol kg}^{-1}$  (linha roxa continua).  $v=20 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 32:** Perfis potenciodinâmico i-E (linha preta cheia) e Q-E (linha tracejada vermelha) (a, f, k,p), perfis de  $(\Delta f_n/n)$ -E (b, g, l, q) e  $\Delta D_n$ -E (c, h, m, r) em diferentes harmônicos (3<sup>o</sup> linha azul cheia, 5<sup>o</sup> linha vermelha cheia, 7<sup>o</sup> linha amarela cheia e 9<sup>o</sup> linha verde cheia), perfis de  $\Delta m$  -E (d, i, n, s), quantidade de cátions trocados (linha preta contínua) e quantidade água trocada (linha vermelha tracejada) (e, j, o, t) e quantidade de ânions trocados (linha preta contínua) e água trocada (linha vermelha tracejada) (u) para filmes de CuHCF em eletrólitos KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>, LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>, LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup> e LiTFSI 7 mol kg<sup>-1</sup>, a 20 mV s<sup>-1</sup>.



Os perfis de  $\Delta m$  mostram para o KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> que ao longo da oxidação 0.6 V há um decréscimo de massa até a completa oxidação do filme em 0.8 V. Ao longo da varredura catódica, o processo é revertido, atingindo o valor inicial quando totalmente reduzido em 0.4 V. Tal decréscimo, está associado ao processo de intercalação/deintercalação de íons K<sup>+</sup> no azul da Prússia. Ressalta-se que a curva potenciodinâmica da figura 32 a é muito parecida com a da 31, correspondente ao KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>.

Em contrapartida, o perfil  $j/E$  da figura 32 correspondente ao LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> exibe 3 pares de picos. A curva de  $\Delta m/E$  correspondente mostra que, partindo-se do filme totalmente reduzido, ao longo da varredura anódica, há um ligeiro aumento de massa até 0.2 V, onde se localiza um par de picos, a partir daí, conforme se prossegue na varredura, começa a haver um decréscimo de massa até a completa oxidação do azul da Prússia. O processo é revertido, mediante a redução do filme, observando-se uma histerese em 0.5 V.

Ao se trabalhar com a solução de LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup>, vê-se que o pico em 0.2 V diminui drasticamente, conforme mostra a figura 32 k. Isto se reflete no perfil de  $\Delta m/E$  correspondente (figura 32 n). A figura 32 n mostra que, partindo-se do filme totalmente reduzido, há um decréscimo de massa ao longo de toda varredura anódica até 0.6 V quando se inicia um ligeiro aumento de massa, sendo o processo revertido na varredura catódica, destacando-se uma histerese em 0.2 V.

Comparando-se os perfis  $j/E$  e  $\Delta m/E$  registrados em LiCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> e LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup>, influência do tamanho do ânion é observada. O voltamograma cíclico da figura 32 f mostra que o pico em 0.2 V (anódico) é acompanhado da inserção de espécies. Como o Cl<sup>-</sup> tem um raio iônico de van der Waals de 1.8 Å, inferior aos 3.82 Å do íons Li<sup>+</sup>, é possível que alguns íons Cl<sup>-</sup> adentrem nas galerias superficiais do CuHCF durante a oxidação do filme, como observado para o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em CuHCF, em solução de MgSO<sub>4</sub> 1.0 mol L<sup>-1</sup> (229). Ao se considerar o íons TFSI<sup>-</sup> cuja dimensão é de 3.9 x 8.0 Å(230), tem-se que a inserção deste nas galerias do CuHCF é difícil de acontecer, deste modo, a compensação de carga deve ser pautada na troca de íons Li<sup>+</sup> totalmente ou parcialmente solvatados. Esta hipótese é corroborada pelos dados de  $\Delta m/E$  (figura 39n), pois, partindo-se do filme totalmente reduzido, ao longo da oxidação, observa-se uma queda de massa, indicando a expulsão de espécies (íons Li<sup>+</sup>).

A figura 32s mostra que o aumento da concentração de LiTFSI para  $7 \text{ mol kg}^{-1}$  muda drasticamente o perfil  $\Delta m/E$  do CuHCF, em relação aos eletrólitos diluídos. Em LiTFSI-*WiSE*  $7 \text{ mol kg}^{-1}$ , há apenas um pico redox em  $0.5 \text{ V}$  e a oxidação do filme é acompanhada por um aumento de massa. Vale ressaltar que a elevada viscosidade do LiTFSI  $7 \text{ mol kg}^{-1}$ , em relação aos eletrólitos diluídos, levou a perda dos harmônicos de ordens 7,9,11 e 13. Deste modo, apenas o 3º e o 5º estão exibidos na figura 32 q. Este incremento de massa observado ao longo da oxidação do CuHCF em LiTFSI  $7 \text{ mol kg}^{-1}$  (figura 39s) pode estar associado à camada de solvatação diferenciada dos íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{TFSI}^-$  em eletrólito LiTFSI- *WiSE*.

Conforme discutido na seção 4.2.2, em LiTFSI-*WiSE*, dado baixo teor de água livre, o  $\text{Li}^+$  e o  $\text{TFSI}^-$  começam a participar na camada de solvatação um do outro (214). Para se avaliar o efeito dos íons, foram calculados a quantidade de cátion ( $\xi_{\text{cátion}}$ ) e água ( $\xi_{\text{água}}$ ) (equação 34) trocados ao longo da compensação de carga para os filmes de CuHCF em KCl, LiCl e LiTFSI  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , pois os perfis de massa correspondem a uma dinâmica pautada na troca de cátion e água, conforme previsto para o azul da Prússia. As figuras 32 e, 32 j e 32 o mostram que a oxidação do filme leva à expulsão de cátions (sinais negativos de  $\xi$ ). Chama a atenção em tais figuras o sinal do  $\xi_{\text{água}}$ . Para filmes em KCl  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , observa-se entrada de moléculas de água (sinal de  $\xi$  positivos) ao longo da oxidação do filme e a expulsão de íons  $\text{K}^+$ , conforme se notou nos ensaios em azul da Prússia (figura 30 a). Em LiCl  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , vê-se que a água se movimenta juntamente com os íons  $\text{Li}^+$ , ambos saem do filme mediante oxidação. Conforme discutido na seção 4.2.2.1, isto se deve à menor energia de hidratação do  $\text{Li}^+$ .

Todavia, em LiTFSI  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (figura 32 o), os sinais de  $\xi_{\text{água}}$  e  $\xi_{\text{cátion}}$  são contrários. Durante a oxidação tem-se a saída de íons  $\text{Li}^+$  e a entrada de moléculas de água no filme. Além disso, os valores de  $\xi_{\text{água}}$  são muito maiores do que os demais eletrólitos aquosos. Esta discrepância pode estar vinculada ao fato de não se ter considerado a participação de íons  $\text{TFSI}^-$  na dinâmica de compensação de carga.

Considerando as faixas de comprimento de decaimento da onda acústica em soluções aquosas diluídas ( $68 < \delta < 240 \text{ nm}$ ), é plausível que qualquer fluxo de  $\text{TFSI}^-$  ocorrendo nesta distância do cristal de quartzo pode influenciar os valores de  $\Delta f_n/n$  medidos. Deste modo, ainda que haja uma intercalação/ deintercalação de  $\text{Li}^+$ , se tal é acompanhada de alguma aproximação/ afastamento de íons  $\text{TFSI}^-$  que têm uma

massa molar cerca de 40 vezes a do  $\text{Li}^+$  ( $280.149 \text{ g mol}^{-1}$ ), é possível que esta dinâmica influencie os perfis de massa observados.

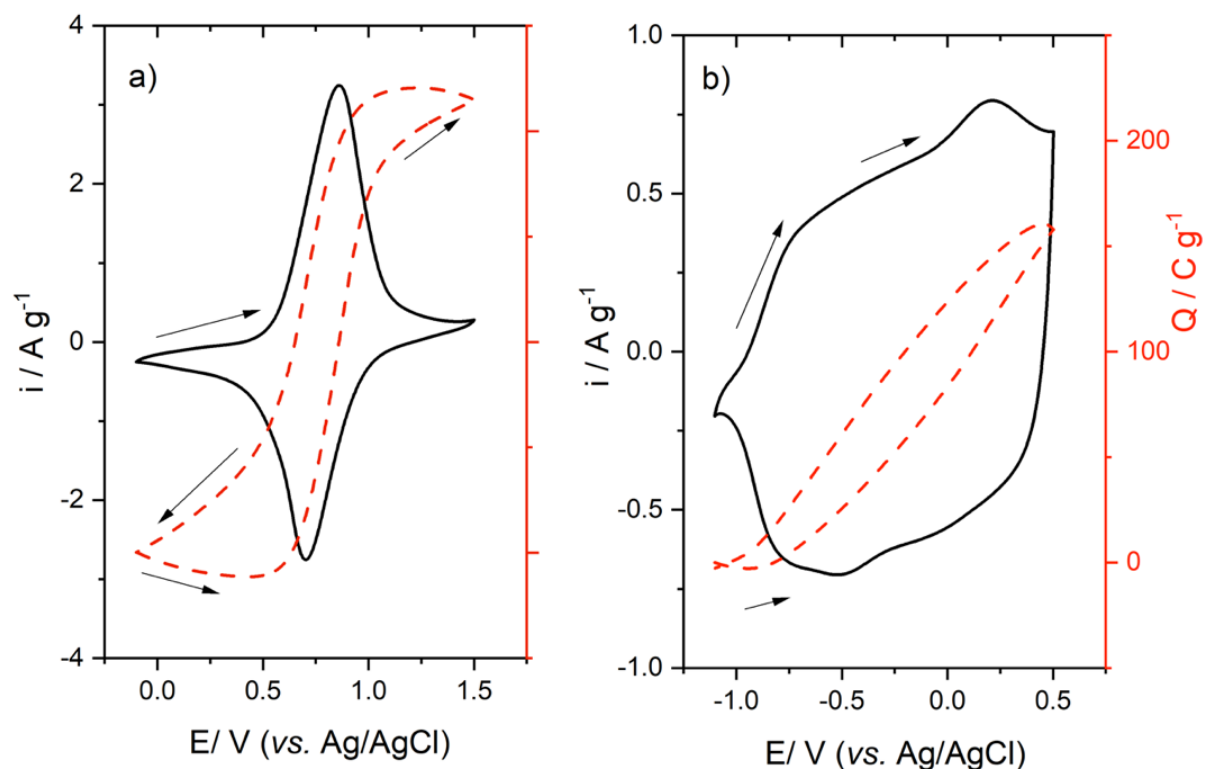
Ademais, visando o entendimento do perfil de massa dos filmes em LiTFSI-*WiSE*  $7 \text{ mol kg}^{-1}$ , também se calculou a quantidade cátions/água (equação 34) trocados e ânions/água (equação 35) trocados. A figura 32 t e 32 u mostra que considerar apenas uma espécie portadora de carga não condiz com os perfis de  $\Delta m$  observados experimentalmente. Os perfis da figura 32 t indicam que a oxidação leva à expulsão de íons  $\text{Li}^+$  (sinal negativo de  $\xi$ ) e à inserção de quantidades de água equiparáveis às de  $\text{LiCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (eletrólito diluído), não condizendo com o baixo teor de água livre em LiTFSI *WiSE*. Em contrapartida, uma dinâmica regida pela troca de ânions e água (figura 32 u) indica que há a inserção de ânions concomitante à expulsão de quantidades expressivas de moléculas de água (cerca de  $40 \text{ nmol cm}^{-2}$ ) não condizendo, também, com o baixo de água livre em LiTFSI-*WiSE*.

Deste modo, como discutido para o LiTFSI  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , o perfil de massa da figura 39s pode estar vinculado a uma dinâmica interfacial de TFSI<sup>-</sup>, ocorrendo dentro do limite detecção do sensor de cristal de quartzo.

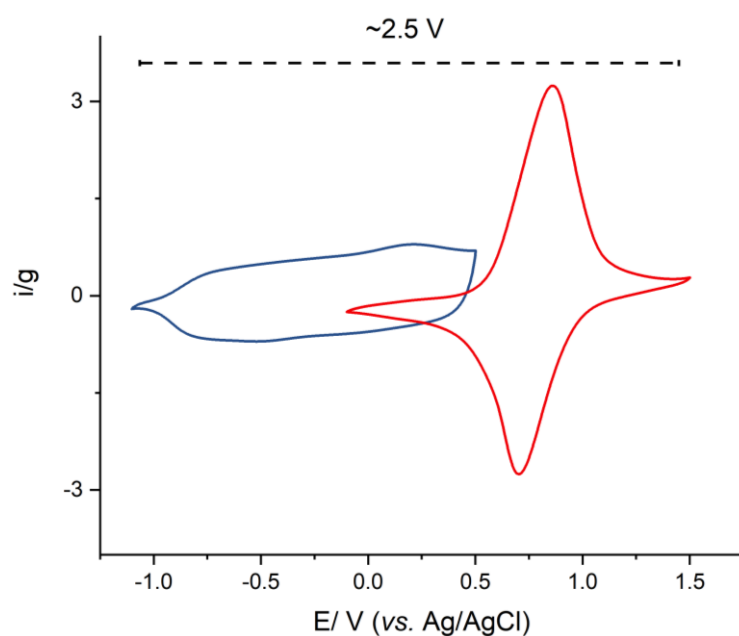
Assim, para se entender os efeitos do LiTFSI- *WiSE* sobre o armazenamento de energia do CuHCF, uma célula empregando PPy(DBS) como eletrodo negativo foi montada.

Antes de se montar tal célula, o comportamento de eletrodos autossuportados de CuHCF e PPy(DBS) em célula de três eletrodos tipo *Swagelok*® foi estudado. A figura 33 mostra as curvas potenciodinâmicas registradas a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  em LiTFSI *WiSE*  $21 \text{ mol kg}^{-1}$ .

A figura 33 a mostra um par de picos redox na faixa de 0.5-0.6 V, como já ilustrado na figura 31 para o eletrodo tipo *drop-casting*. Já a figura 33 b, mostra o perfil potenciodinâmico do PPy(DBS), bem pseudocapacitivo com dois picos redox, um em 0.1 e outro em -0.8 V. Dada a natureza faradaica do armazenamento de energia do CuHCF, nota-se que tal armazena uma carga de  $\sim 215 \text{ C g}^{-1}$ , ao passo que o PPy(DBS)  $150 \text{ C g}^{-1}$ , deste modo o balanço de massa apropriado é de aproximadamente  $m_{\text{CuHCF}} = 1.5 m_{\text{PPy(DBS)}}$ . Além disso, a figura 33 b mostra que as curvas de carga se fecham, indicando que na faixa de potenciais varridos o consumo de carga é reversível. Logo, a tensão de operação do capacitor pode ser estimada com base na janela eletroquímica destes eletrodos, como ilustra a figura 34.

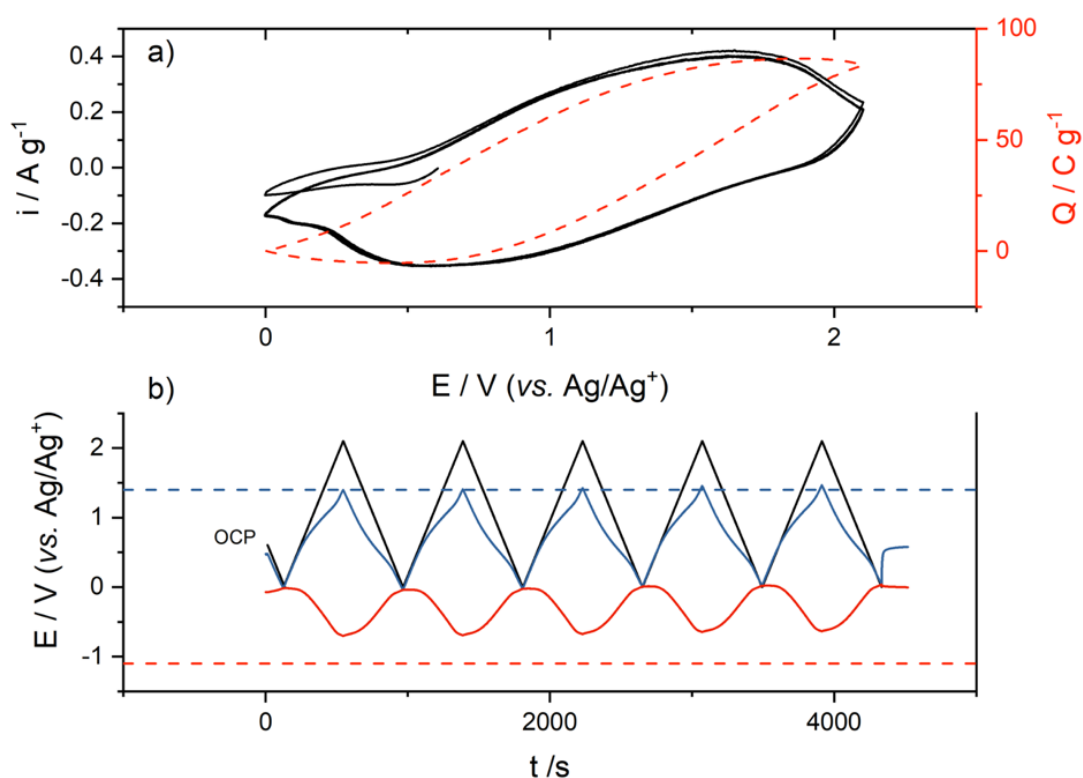


**Figura 33:** Perfis potenciodinâmicos  $i/E$  curva preta continua e de carga  $Q/E$  curva vermelha tracejada, para o eletrodo de CuHCF (a) e PPy(DBS) (b) em LiTFSI 21 mol  $\text{kg}^{-1}$ .  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 34:** Estimativa de janela de operação do dispositivo empregando CuHCF como eletrodo positivo e PPy(DBS) como negativo, em LiTFSI 21 mol  $\text{kg}^{-1}$ . Velocidade de varredura =  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

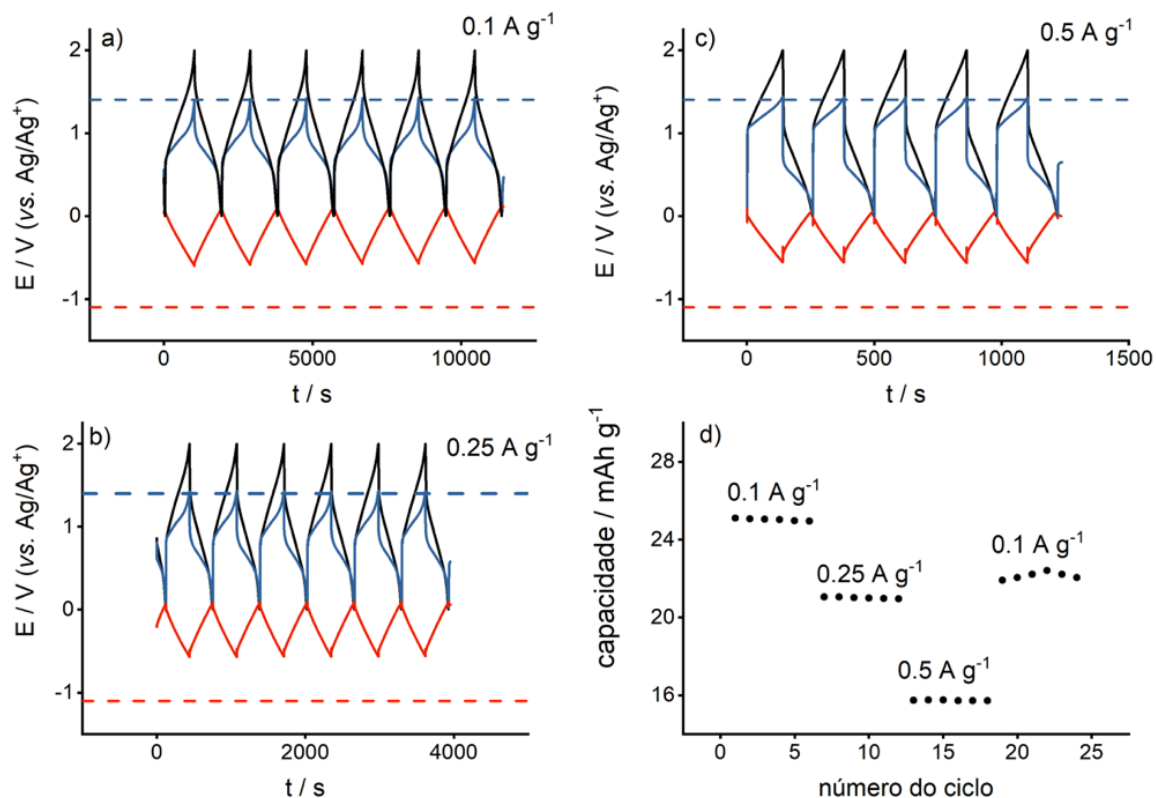
Uma célula de dois eletrodos na proporção 1.5 de PPy(DBS)/CuHCF foi montada e executou-se uma varredura potenciodinâmica a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . A figura 35 mostra o perfil  $i/E$  da célula (a) e os potenciais individuais de cada eletrodo (b).



**Figura 35:** Voltamograma cíclico da célula de PPy(DBS)/CuHCF a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  ao longo de 5 ciclos (a) Tensão da célula (preto) e os potenciais individuais (V vs Ag/Ag<sup>+</sup>) do eletrodo positivo (azul) e negativo (vermelho), bem como os limites de potencial de cada eletrodo (linha azul tracejada para o CuHCF e linha vermelha tracejada para o PPy(DBS)) para uma célula de dois eletrodos com a medida de cada potencial individualmente auxiliada por um terceiro eletrodo conectado aos canais secundários e principal (b).

A figura 35 a mostra que a célula tem uma tensão de circuito aberto de 0.6V, correspondendo a um potencial 0.5 V do CuHCF e -0.1 V do PPy(DBS). Ao se descarregar potenciodinamicamente a célula os potenciais individuais dos eletrodos ficam em 0 V. Em tal potencial, como ilustra os CV's da figura 34, o CuHCF se encontra totalmente descarregado, ao passo que o PPy(DBS) está parcialmente oxidado. Deste modo, como discutido no capítulo 4.1 desta tese para os capacitores eletroquímicos de PPy/AC e PEDOT/AC, a tensão de operação do dispositivo é limitada. Apesar de uma janela de 2.5 V ter sido estimada, a varredura potenciodinâmica da célula só pode ir até 2.0, pois acima deste valor o CuHCF passa a operar além da sua tensão de estabilidade de 1.4 V. Em contrapartida, o PPy(DBS) opera aquém de seu limite de estabilidade de -1.1 V, o que contribui para o encurtamento da tensão de operação. Além disso o perfil  $i/E$  da célula, bem como os  $E/t$  dos eletrodos individuais, indicam que o dispositivo PPy(DBS)/CuHCF é um dispositivo híbrido(231).

Deste modo, determinada a janela de operação, a célula foi ciclada galvanostaticamente a 0.1, 0.25 e 0.5 A g<sup>-1</sup>. A figura 36 mostra os perfis obtidos.



**Figura 36:** Tensão da célula (preto) e potenciais individuais (V vs Ag/AgCl) dos eletrodos positivo (azul) e negativo (vermelhos) de uma célula de dois eletrodos com a medida individual dos potenciais, auxiliada por um terceiro eletrodo conectado aos canais auxiliares e principal, durante a carga/descarga galvanostática a 0.1 A g<sup>-1</sup> (a) 0.25 A g<sup>-1</sup> (b) e 0.5 A g<sup>-1</sup> (c) da célula PPy(DBS)/CuHCF. Capacidades específicas de descargas obtidas dos ciclos de carga/descarga (d).

Conforme observado na ciclagem potenciodinâmica, durante o processo de carga/descarga, o CuHCF opera em sua janela completa, de 0 a 1.4 V, ao passo que o PPy(DBS) percorre potenciais de 0 a -0.60 V, estando abaixo do seu limite inferior (-1.1V). As curvas E/t da figura 36 a, 36 b e 36 c mostram que conforme se aumenta a densidade de corrente, o limite inferior do PPy(DBS) fica mais positivo, indo de -0.60 V (0.1 A g<sup>-1</sup>) para -0.55 (0.5 A g<sup>-1</sup>), sem alterar o limite do CuHCF. Além disso, há um brusco aumento da queda ôhmica da célula com o aumento da corrente.

A figura 36 d mostra que a capacidade do dispositivo decai de 25 mA h g<sup>-1</sup> (0.1 A g<sup>-1</sup>) para 16 mA h g<sup>-1</sup> (0.5 A g<sup>-1</sup>), não recuperando o valor inicial após a ciclagem novamente a 0.1 A g<sup>-1</sup>.

Deste modo, conforme observado no capítulo 4.1, o estado de carga do polímero condutor interfere na tensão de operação da célula e no balanço de massa

apropriado, sendo necessário otimizações futuras, para tirar um melhor proveito do eletrólito LiTFSI-*WiSE*.

### 4.3.3 Conclusões parciais

No presente capítulo, foi proposto o emprego de LiTFSI-*WiSE* na expansão da janela eletroquímica de eletrodos de azul da Prússia e, dada a depleção de água na camada de solvatação do  $\text{Li}^+$  neste tipo de eletrólito, verificar se há a intercalação de  $\text{Li}^+$  em tal material, que não foi verificada. Deste modo, procedeu-se ao emprego de eletrodos de análogo de azul da Prússia, o CuHCF. Em tal verificou-se a intercalação de íons  $\text{Li}^+$  em meio aquoso diluído e em eletrólitos LiTFSI *WiSE*. Ensaios de *EQCM-D* mostrou que a mudança de LiTFSI *SiWE* para LiTFSI *WiSE* altera a compensação de carga dos filmes de CuHCF. Ao se confeccionar um dispositivo com o PPy(DBS) notou-se que o *OCP* do polímero altera a janela de operação do dispositivo, limitando de 2.5 V para 2.0 V.

## 5 CONCLUSÕES

Ao fim, o emprego de eletrólitos tipo LiTFSI-*WiSE* se mostraram interessantes para expandir a janela eletroquímica de polímeros condutores convencionais como o PEDOT e o PPy, havendo, em comparação com o convencional meio aquoso ácido, uma expansão em 0.8 e 0.7 V, para o PPy e o PEDOT, respectivamente. Deste modo, dispositivos operando a 2.8 V e 2.6 V foram obtidos. Contudo o potencial de circuito aberto dos eletrodos de polímeros condutores é crucial para a tensão de operação da célula, influenciando, também, a efetividade do balanço de massa calculado através dos voltamogramas dos eletrodos. Deste modo, diferentemente dos CEDCE, o balanço de massa em tal tipo de dispositivo é mais empírico.

Os eletrólitos de LiTFSI *WiSE*, em especial para o PPy(DBS), mostraram alterar a compensação de carga do polímero, dada a camada de solvatação diferenciada dos íons  $\text{Li}^+$  e TFSI $^-$  em tal meio e o baixo teor de água livre. Além disso tais aspectos, em comparação a eletrólitos LiTFSI *SiWE*, eletrodos de PPy(DBS) são mais estáveis, implicando em capacitores com maior vida útil.

Como observado para polímeros condutores, o CuHCF tem seus processos redox alterados em LiTFSI-*WiSE*, em comparação aos demais *SiWE*, observando-se apenas um pico redox, ao invés de dois (em comparação ao LiTFSI 0.1 mol L $^{-1}$ ). Ensaio de *EQCM-D*, também, mostram uma mudança na compensação de carga do CuHCF, ao se passar de eletrólito diluído para superconcentrado.

Ao se confeccionar um dispositivo híbrido de PPy(DBS)/CuHCF, tem-se que o OCP do PPy(DBS) encurta a janela da célula, pois, diferentemente CuHCF o PPy(DBS), quando a célula está descarregada, esta parcialmente oxidado comprometendo a tensão de operação.



## 6 BIBLIOGRAFIA

1. Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ Sci.* 2014;7(5):1597–614.
2. Conway BE. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications.* New York: Kluwer Academic/Plenum Publishing; 1999. 698 p.
3. Goodenough JB, Park K-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2013 Jan 30 [cited 2018 Sep 1];135(4):1167–76. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja3091438>
4. P S, Y G. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater.* 2008;7:845–54.
5. Liu C, Neale ZG, Cao G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Mater Today* [Internet]. 2016 Mar 1 [cited 2018 Sep 1];19(2):109–23. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702115003181>
6. MARTINS VL, NEVES HR, MONJE IE, LEITE MM, OLIVEIRA PFM DE, ANTONIASSI RM, et al. An Overview on the Development of Electrochemical Capacitors and Batteries – Part I. *An Acad Bras Cienc* [Internet]. 2020;92(2):1–28. Available from: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0001-37652020000300501&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0001-37652020000300501&tlng=en)
7. Goodenough JB. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society. *Energy Environ Sci.* 2014;7(1):14–8.
8. Yu SH, Feng X, Zhang N, Seok J, Abruña HD. Understanding Conversion-Type Electrodes for Lithium Rechargeable Batteries. *Acc Chem Res.* 2018;51(2):273–81.
9. Wang A, Kadam S, Li H, Shi S, Qi Y. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *npj Comput Mater* [Internet]. 2018;4(1). Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0>
10. Waldmann T, Hogg B-I, Wohlfahrt-Mehrens M. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review. *J Power Sources* [Internet]. 2018 Apr;384:107–24. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775318301848>

11. Pender JP, Jha G, Youn DH, Ziegler JM, Andoni I, Choi EJ, et al. Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano*. 2020;14(2):1243–95.
12. Blomgren GE. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *J Electrochem Soc*. 2017;164(1):A5019–25.
13. An SJ, Li J, Daniel C, Mohanty D, Nagpure S, Wood DL. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon N Y [Internet]*. 2016;105:52–76. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.008>
14. Ng SH, Vix-Guterl C, Bernardo P, Tran N, Ufheil J, Buqa H, et al. Correlations between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries. *Carbon N Y*. 2009;47(3):705–12.
15. Wang HY, Wang FM. Electrochemical investigation of an artificial solid electrolyte interface for improving the cycle-ability of lithium ion batteries using an atomic layer deposition on a graphite electrode. *J Power Sources [Internet]*. 2013;233:1–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.134>
16. Zhao B, Ran R, Liu M, Shao Z. *Adv Mater Sci Eng R Reports [Internet]*. 2015 Dec;98:1–71. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X15000856>
17. Chauque S, Oliva FY, Visintin A, Barraco D, Leiva EPM, Cámara OR. Lithium titanate as anode material for lithium ion batteries: Synthesis, post-treatment and its electrochemical response. *J Electroanal Chem [Internet]*. 2017;799(January):142–55. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.052>
18. Yu SH, Lee SH, Lee DJ, Sung YE, Hyeon T. Conversion Reaction-Based Oxide Nanomaterials for Lithium Ion Battery Anodes. *Small*. 2016;12(16):2146–72.
19. Xu X, Cao R, Jeong S, Cho J. Spindle-like mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode material prepared from MOF template for high-rate lithium batteries. *Nano Lett*. 2012;12(9):4988–91.
20. Rao BN, Padmaraj O, Kumar PR, Venkateswarlu M, Madhusudhan Rao V, Satyanarayana N. Synthesis of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanospheres for lithium ion battery applications. *AIP Conf Proc*. 2015;1665:17806–12.
21. Chao SC, Song YF, Wang CC, Sheu HS, Wu HC, Wu NL. Study on microstructural deformation of working Sn and SnSb anode particles for li-ion batteries by in situ transmission X-ray microscopy. *J Phys Chem C*.

- 2011;115(44):22040–7.
22. Wu P, Guo C, Han J, Yu K, Dong X, Yue G, et al. Fabrication of double core-shell Si-based anode materials with nanostructure for lithium-ion battery. *RSC Adv.* 2018;8(17):9094–102.
  23. Goodenough JB. Rechargeable batteries: Challenges old and new. *J Solid State Electrochem.* 2012;16(6):2019–29.
  24. Ji L, Rao M, Zheng H, Zhang L, Li Y, Duan W, et al. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells. *J Am Chem Soc.* 2011;133(46):18522–5.
  25. Shimoda K, Shikano M, Murakami M, Sakaebe H. Capacity fading mechanism of conversion-type FeF<sub>3</sub> electrode: Investigation by electrochemical operando nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Power Sources* [Internet]. 2020;477(August):228772. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228772>
  26. Zhao X, Hayner CM, Kung MC, Kung HH. Photothermal-assisted fabrication of iron fluoride–graphene composite paper cathodes for high-energy lithium-ion batteries. *Chem Commun.* 2012;48(79):9909–11.
  27. Liu W, Oh P, Liu X, Lee MJ, Cho W, Chae S, et al. Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angew Chemie - Int Ed.* 2015;54(15):4440–57.
  28. Hayner CM, Zhao X, Kung HH. *Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries.* 2012;
  29. Somo TR, Mabokela TE, Teffu DM, Sekgobela TK, Ramogayana B, Hato MJ, et al. A Comparative Review of Metal Oxide Surface Coatings on Three Families of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *Coatings* [Internet]. 2021 Jun 22;11(7):744. Available from: <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/7/744>
  30. Haran BS, Durairajan A, Ramadass P, White RE, Popov BN. Studies on capacity fade of spinel based Li-ion batteries. *Proc Intersoc Energy Convers Eng Conf.* 2001;2:935–40.
  31. Wu J, Yang S, Cai W, Bi Z, Shang G, Yao J. Multi-characterization of LiCoO<sub>2</sub> cathode films using advanced AFM-based techniques with high resolution. *Sci Rep.* 2017;7(1):1–9.
  32. Thackeray MM, David WIF, Bruce PG, Goodenough JB. Lithium insertion into manganese spinels. *Mater Res Bull.* 1983;18(4):461–72.

33. Zhao SX, Liu HX, Ouyang SX, Li Q. Synthesis and performance of LiMnO<sub>2</sub> as cathodes for Li-ion batteries. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed.* 2003;18(3):5–8.
34. Lee S, Oshima Y, Hosono E, Zhou H, Kim K, Chang HM, et al. Phase transitions in a LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire battery observed by operando electron microscopy. *ACS Nano.* 2015;9(1):626–32.
35. Yabuuchi N, Ohzuku T. Novel lithium insertion material of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for advanced lithium-ion batteries. *J Power Sources.* 2003;119–121:171–4.
36. Suo L, Han F, Fan X, Liu H, Xu K, Wang C. “water-in-Salt” electrolytes enable green and safe Li-ion batteries for large scale electric energy storage applications. *J Mater Chem A.* 2016;4(17):6639–44.
37. El Khalfaouy R, Turan S, Rodriguez MA, Dermenci KB, Savacı U, Addaou A, et al. Solution combustion synthesis and electrochemical properties of yttrium-doped LiMnPO<sub>4</sub>/C cathode materials for lithium ion batteries. *J Rare Earths.* 2020;38(9):976–82.
38. Nie P, Shen L, Luo H, Ding B, Xu G, Wang J, et al. Prussian blue analogues: A new class of anode materials for lithium ion batteries. *J Mater Chem A.* 2014;2(16):5852–7.
39. Ma L, Cui H, Chen S, Li X, Dong B, Zhi C. Accommodating diverse ions in Prussian blue analogs frameworks for rechargeable batteries: The electrochemical redox reactions. *Nano Energy* [Internet]. 2021;81(October 2020):105632. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105632>
40. Wang B, Han Y, Wang X, Bahlawane N, Pan H, Yan M, et al. Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. *iScience* [Internet]. 2018;3:110–33. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2018.04.008>
41. Paoletta A, Faure C, Timoshevskii V, Marras S, Bertoni G, Guerfi A, et al. A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives. *J Mater Chem A* [Internet]. 2017;5(36):18919–32. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TA05121B>
42. Karyakin AA, Gitelmacher O V., Karyakina EE. Prussian Blue-Based First-Generation Biosensor. A Sensitive Amperometric Electrode for Glucose. *Anal Chem.* 1995;67(14):2419–23.
43. Wang L, Tricard S, Yue P, Zhao J, Fang J, Shen W. Polypyrrole and graphene quantum dots @ Prussian Blue hybrid film on graphite felt electrodes: Application

- for amperometric determination of L-cysteine. *Biosens Bioelectron.* 2016;77:1112–8.
44. Thammawong C, Opaprakasit P, Tangboriboonrat P, Sreearunothai P. Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment. *J Nanoparticle Res.* 2013;15(6).
  45. Imanishi N, Morikawa T, Kondo J, Takeda Y, Yamamoto O, Kinugasa N, et al. Lithium intercalation behavior into iron cyanide complex as positive electrode of lithium secondary battery. *J Power Sources.* 1999;79(2):215–9.
  46. Kaye SS, Long JR. Hydrogen storage in the dehydrated prussian blue analogues  $M_3[Co(CN)_6]_2$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ). *J Am Chem Soc.* 2005;127(18):6506–7.
  47. Zhang C, Xu Y, Zhou M, Liang L, Dong H, Wu M, et al. Potassium Prussian Blue Nanoparticles: A Low-Cost Cathode Material for Potassium-Ion Batteries. *Adv Funct Mater* [Internet]. 2017 Jan;27(4):1604307. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201604307>
  48. Kuperman N, Padigi P, Goncher G, Evans D, Thiebes J, Solanki R. High performance Prussian Blue cathode for nonaqueous Ca-ion intercalation battery. *J Power Sources* [Internet]. 2017;342:414–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.074>
  49. Shen L, Wang Z, Chen L. Prussian Blues as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Chem - A Eur J.* 2014;20(39):12559–62.
  50. Wu X, Shao M, Wu C, Qian J, Cao Y, Ai X, et al. Low Defect  $FeFe(CN)_6$  Framework as Stable Host Material for High Performance Li-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2016;8(36):23706–12.
  51. Cattermull J, Pasta M, Goodwin AL. Structural complexity in Prussian blue analogues. 2021;c:1–8. Available from: <http://arxiv.org/abs/2107.07448>
  52. Zhao S, Guo Z, Yan K, Guo X, Wan S, He F, et al. The Rise of Prussian Blue Analogs: Challenges and Opportunities for High-Performance Cathode Materials in Potassium-Ion Batteries. *Small Struct.* 2021;2(1):2000054.
  53. Asakura D, Okubo M, Mizuno Y, Kudo T, Zhou H, Ikeda K, et al. Fabrication of a cyanide-bridged coordination polymer electrode for enhanced electrochemical ion storage ability. *J Phys Chem C.* 2012;116(15):8364–9.
  54. Omarova M, Koishybay A, Yesibolati N, Mentbayeva A, Umirov N, Ismailov K, et al. Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles as a Low Cost Cathode Material for

- Lithium-Ion Batteries. *Electrochim Acta* [Internet]. 2015;184:58–63. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.031>
55. Asakura D, Li CH, Mizuno Y, Okubo M, Zhou H, Talham DR. Bimetallic Cyanide-Bridged Coordination Polymers as Lithium Ion Cathode Materials: Core@Shell Nanoparticles with Enhanced Cyclability. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2013 Feb 20;135(7):2793–9. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja312160v>
  56. Wong MH, Zhang Z, Yang X, Chen X, Ying JY. One-pot in situ redox synthesis of hexacyanoferrate/conductive polymer hybrids as lithium-ion battery cathodes. *Chem Commun* [Internet]. 2015;51(71):13674–7. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CC04694G>
  57. Jiang P, Shao H, Chen L, Feng J, Liu Z. Ion-selective copper hexacyanoferrate with an open-framework structure enables high-voltage aqueous mixed-ion batteries. *J Mater Chem A* [Internet]. 2017;5(32):16740–7. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TA04172A>
  58. Simon P, Burke a. Nanostructured carbons: Double-layer capacitance and more. *Electrochem Soc Interface* [Internet]. 2008;17(1):38–43. Available from: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77950845832&partnerID=40&md5=043ce3d463947c3fa40f034e6045ea3a>
  59. Ersoy D, McNallan N, Gogotsi Y. No Title. *Mater Res Innov.* 2001;5:55.
  60. González A, Goikolea E, Barrena JA, Mysyk R. No Title. *Renew Sustain Energy Rev.* 2016;58:1189–206.
  61. Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater.* 2008;7(11):845–54.
  62. Lin Z, Taberna PL, Simon P. Advanced analytical techniques to characterize materials for electrochemical capacitors. Vol. 9, *Current Opinion in Electrochemistry.* 2018.
  63. Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy and Environmental Science.* 2014.
  64. Conway B. *electrochemical supercapcitors.* 1st ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 1999.
  65. Thierry Brousse, Olivier Crosnier Daniel Bélanger JWL. *Metal Oxides in Supercapacitors.* 1st ed. Dubal DP, Gomez-Romero P, editors. Amsterdam: Elsevier; 2017. 11–20 p.
  66. Conway B, Birss V, Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapitance

- for energy storage by supercapacitors. *J Power Sources* [Internet]. 1997;66(1–2):1–14. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775396024743>
67. Jiang Y, Liu J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. *Energy Environ Mater*. 2019;2(1):30–7.
68. Chen CH, Washburn N, Gewirth AA. In situ atomic force microscope study of Pb underpotential deposition on Au(111): Structural properties of the catalytically active phase. *J Phys Chem*. 1993;97(38):9754–60.
69. Conway B. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. *J Electrochem Soc* [Internet]. 1991;138(6):1539–48. Available from: <http://jes.ecsdl.org/content/138/6/1539.abstract>
70. Fregonara G, Trasatti S. Inner and Outer Active Surface Electrodes. 1989;5–9.
71. Kim J, Okubo M, Kudo T, Kojima N, Honma I, Enomoto M, et al. Nanosize Effect on High-Rate Li-Ion Intercalation in LiCoO<sub>2</sub> Electrode. *J Am Chem Soc*. 2007;
72. Frackowiak E. *Supercapacitors Materials, Systems, and Applications*. 1st ed. Béguin F, Frackowiak E, editors. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,; 2013. 207–2012 p.
73. Lin Z, Goikolea E, Balducci A, Naoi K, Taberna PL, Salanne M, et al. Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough. *Mater Today* [Internet]. 2018;21(4):419–36. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.01.035>
74. Lee HY, Goodenough JB. Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte. *J Solid State Chem*. 1999;144:220–3.
75. Toupin M, Brousse T, Bélanger D. CHARGE STORAGE MECHANISM FOR MnO<sub>2</sub> ELECTRODE USED IN AQUEOUS Electrolyte electrochemical capacitor. *SI. Si*. 2004;(9):2–5.
76. Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2014 [cited 2018 Sep 1];7(5):1597. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee44164d>
77. Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*. 2012 Jan;41(2):797–828.
78. Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2014;7(5):1597.

Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee44164d>

79. Kuo SL, Wu NL. Electrochemical characterization on MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/carbon black composite aqueous supercapacitors. *J Power Sources*. 2006;162(2 SPEC. ISS.):1437–43.
80. Yu L, Zhang G, Yuan C, Lou XW. Hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> core-shell heterostructured nanowire arrays on Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes. *Chem Commun*. 2013;49(2):137–9.
81. Dubal DP, Dhawale DS, Salunkhe RR, Pawar SM, Lokhande CD. A novel chemical synthesis and characterization of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films for supercapacitor application. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2010;256(14):4411–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.057>
82. Lee JW, Hall AS, Kim JD, Mallouk TE. A facile and template-free hydrothermal synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods on graphene sheets for supercapacitor electrodes with long cycle stability. *Chem Mater*. 2012;24(6):1158–64.
83. Chen D, Wang Q, Wang R, Shen G. Ternary oxide nanostructured materials for supercapacitors: a review. *J Mater Chem A*. 2015;3(19).
84. Muzaffar A, Ahamed MB, Deshmukh K, Thirumalai J. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renew Sustain Energy Rev*. 2019;101(October 2018):123–45.
85. González A, Goikolea E, Barrena JA, Mysyk R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renew Sustain Energy Rev*. 2016;58:1189–206.
86. González A, Goikolea E, Barrena JA, Mysyk R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2016 May;58:1189–206. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115016329>
87. Varela H, Malta M, Torresi RM. Microgravimetric study of the influence of the solvent on the redox properties of polypyrrole modified electrodes. *J Power Sources*. 2001;92(1–2):50–5.
88. Maia G, Torresi RM, Ticianelli EA, Nart FC. Charge Compensation Dynamics in the Redox Processes of Polypyrrole-Modified Electrodes. 1996;3654(96):15910–6.
89. Peres RCD, De Paoli MA, Torresi RM. The role of ion exchange in the redox processes of polypyrrole/dodecyl sulfate films as studied by electrogravimetry using a quartz crystal microbalance. *Synth Met*. 1992;48(3):259–70.



90. Torresi R, Córdoba De Torresi S, Matencio T, De Paoli MA. Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate-doped polypyrrole Part II: Electrochemical quartz crystal microbalance study. *Synth Met* [Internet]. 1995;72(3):283–287. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0379677995033033>
91. de Albuquerque Maranhão SL, Torresi RM. Anion and Solvent Exchange as a Function of the Redox States in Polyaniline Films. *J Electrochem Soc* [Internet]. 1999 Nov 1;146(11):4179–82. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1392610>
92. De Albuquerque Maranhão SL, Torresi RM. Quartz crystal microbalance study of charge compensation process in polyaniline films doped with surfactant anions. *Electrochim Acta*. 1999;44(12):1879–85.
93. Torresi RM, de Torresi SIC, Gabrielli C, Keddani M, Takenouti H. Quartz crystal microbalance characterization of electrochemical doping of polyaniline films. *Synth Met*. 1993;61(3):291–6.
94. Lé T, Bidan G, Gentile P, Billon F, Debiemme-Chouvy C, Perrot H, et al. Understanding the energy storage mechanisms of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated silicon nanowires by electrochemical quartz crystal microbalance. *Mater Lett* [Internet]. 2019;240:59–61. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.119>
95. Maia G, Torresi RM, Ticianelli EA, Nart FC. Charge compensation dynamics in the redox processes of polypyrrole-modified electrodes. *J Phys Chem*. 1996;100(39):15910–6.
96. Peres RCD, De Paoli MA, Torresi RM. The role of ion exchange in the redox processes of polypyrrole/dodecyl sulfate films as studied by electrogravimetry using a quartz crystal microbalance. *Synth Met*. 1992;48(3):259–70.
97. Matencio T, De Paoli MA, Peres RCD, Torresi RM, Córdoba de Torresi SI. Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate doped polypyrrole Part 1. Optical beam deflection studies. *Synth Met*. 1995;72(1):59–64.
98. Laforgue A, Simon P, Fauvarque JF, Sarrau JF, Lailier P. Hybrid Supercapacitors Based on Activated Carbons and Conducting Polymers. *J Electrochem Soc*. 2002;148(10):A1130.
99. Soudan P, Lucas P, Hoang Ang Ho, Jobin D, Breau L, Bélanger D. Synthesis, chemical polymerization and electrochemical properties of low band gap conducting polymers for use in supercapacitors. *J Mater Chem*. 2001;11(3):773–

- 82.
100. Villers D, Jobin D, Soucy C, Cossement D, Chahine R, Breau L, et al. The Influence of the Range of Electroactivity and Capacitance of Conducting Polymers on the Performance of Carbon Conducting Polymer Hybrid Supercapacitor. *J Electrochem Soc.* 2003;150(6):A747.
  101. Chao D, Zhou W, Xie F, Ye C, Li H, Jaroniec M, et al. Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications. *Sci Adv.* 2020;6(21).
  102. Kulkarni P, Ghosh D, Balakrishna RG. Recent progress in 'water-in-salt' and 'water-in-salt'-hybrid-electrolyte-based high voltage rechargeable batteries. *Sustain Energy Fuels.* 2021;5(6):1619–54.
  103. Martins VL, Torresi RM. Water-in-salt electrolytes for high voltage aqueous electrochemical energy storage devices. *Curr Opin Electrochem* [Internet]. 2020 Jun;21:62–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.01.006>
  104. Li W, Dahn JR, Wainwright DS. Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes. *Science (80- )* [Internet]. 1994 May 20;264(5162):1115–8. Available from: <https://science.sciencemag.org/content/264/5162/1115>
  105. Suo L, Borodin O, Gao T, Olguin M, Ho J, Fan X, et al. "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science (80- )* [Internet]. 2015 Nov 20;350(6263):938–43. Available from: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aab1595>
  106. Borodin O, Suo L, Gobet M, Ren X, Wang F, Faraone A, et al. Liquid Structure with Nano-Heterogeneity Promotes Cationic Transport in Concentrated Electrolytes. *ACS Nano.* 2017;11(10):10462–71.
  107. Martins VL, Mantovi PS, Torresi RM. Suppressing early capacitance fade of electrochemical capacitors with water-in-salt electrolytes. *Electrochim Acta.* 2021;372:1–7.
  108. Leonard DP, Wei Z, Chen G, Du F, Ji X. Water-in-Salt Electrolyte for Potassium-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* 2018;3(2):373–4.
  109. Suo L, Borodin O, Wang Y, Rong X, Sun W, Fan X, et al. "Water-in-Salt" Electrolyte Makes Aqueous Sodium-Ion Battery Safe, Green, and Long-Lasting. *Adv Energy Mater.* 2017;7(21):1–10.
  110. Oka K, Strietzel C, Emanuelsson R, Nishide H, Oyaizu K, Strømme M, et al. Characterization of PEDOT-Quinone conducting redox polymers in water-in-salt electrolytes for safe and high-energy Li-ion batteries. *Electrochem commun*

- [Internet]. 2019;105(June):106489. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106489>
111. Jiang L, Liu L, Yue J, Zhang Q, Zhou A, Borodin O, et al. High-Voltage Aqueous Na-Ion Battery Enabled by Inert-Cation-Assisted Water-in-Salt Electrolyte. *Adv Mater*. 2020;32(2):1–10.
  112. Suo L, Borodin O, Sun W, Fan X, Yang C, Wang F, et al. Advanced High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Battery Enabled by “Water-in-Bisalt” Electrolyte. *Angew Chemie Int Ed [Internet]*. 2016 Jun 13;55(25):7136–41. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201602397>
  113. Antonio JLS, Lira LM, Gonçalves VR, Cordoba de Torresi SI. Fully conducting hydro-sponges with electro-swelling properties tuned by synthetic parameters. *Electrochim Acta [Internet]*. 2013 Jul;101:216–24. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468612017896>
  114. Yoon H, Chang M, Jang J. Formation of 1D poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanomaterials in reverse microemulsions and their application to chemical sensors. *Adv Funct Mater*. 2007;17(3):431–6.
  115. Martins VL, Torresi RM, Rennie AJR. Design considerations for ionic liquid based electrochemical double layer capacitors. *Electrochim Acta [Internet]*. 2018 Apr 20 [cited 2018 Nov 10];270:453–60. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468618305966?via%3Dihub>
  116. Varela H, Malta M, Torresi RM. Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: A microbalança a cristal de quartzo. *Quim Nova*. 2000;23(5):664–79.
  117. Curie J, Curie P. Development by Pressure of Polar Electricity in Hemihedral Crystals with Inclined Faces. *Bull la Société minéralogique Fr [Internet]*. 1880;3(4):90–3. Available from: [https://www.persee.fr/doc/bulmi\\_0150-9640\\_1880\\_num\\_3\\_4\\_1564](https://www.persee.fr/doc/bulmi_0150-9640_1880_num_3_4_1564)
  118. Marx KA. Quartz crystal microbalance: A useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution - Surface interface. *Biomacromolecules*. 2003;4(5):1099–120.
  119. Buttry DA, Ward MD. Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Chem Rev*. 1992;92(6):1355–79.
  120. Shpigel N, Levi MD, Sigalov S, Daikhin L, Aurbach D. In Situ Real-Time

- Mechanical and Morphological Characterization of Electrodes for Electrochemical Energy Storage and Conversion by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring. *Acc Chem Res.* 2018;51(1):69–79.
121. Levi MD, Sigalov S, Aurbach D, Daikhin L. In situ electrochemical quartz crystal admittance methodology for tracking compositional and mechanical changes in porous carbon electrodes. *J Phys Chem C.* 2013;117(29):14876–89.
122. Dixon MC. Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring: enabling real-time characterization of biological materials and their interactions. *J Biomol Tech* [Internet]. 2008 Jul;19(3):151–8. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19137101>
123. Sadman K, Wiener CG, Weiss RA, White CC, Shull KR, Vogt BD. Quantitative Rheometry of Thin Soft Materials Using the Quartz Crystal Microbalance with Dissipation. *Anal Chem.* 2018;90(6):4079–88.
124. Hillman AR, Efimov I, Skompska M. Dynamics of regioregular conducting polymer electrodes in response to electrochemical stimuli. *Faraday Discuss.* 2002;121:423–39.
125. Bahrami Samani M, Whitten P, Spinks G, Cook C. Viscoelastic study of conducting polymers using quartz crystal microbalance. *Smart Struct Mater 2006 Electroact Polym Actuators Devices.* 2006;6168(March 2006):616827.
126. Benedetti TM, Torresi RM. Rheological changes and kinetics of water uptake by poly(ionic liquid)-based thin films. *Langmuir.* 2013;29(50):15589–95.
127. Nomura T, Okuhara M. Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids. *Anal Chim Acta.* 1982;142(C):281–4.
128. Nomura T, Hattori O. Determination of micromolar concentrations of cyanide in solution with a piezoelectric detector. *Anal Chim Acta.* 1980;115(C):323–6.
129. Bruckenstein S, Shay M. Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution. *Electrochim Acta.* 1985;30(10):1295–300.
130. Gabrielli C, Garcia-Jareño JJ, Keddah M, Perrot H, Vicente F. Ac-electrogravimetry study of electroactive thin films. II. Application to polypyrrole. *J Phys Chem B.* 2002;106(12):3192–201.
131. Gao W, Demir-Cakan R, Perrot H, Sel O. Electrochemically Reduced Graphene Oxide-Sheltered ZnO Nanostructures Showing Enhanced Electrochemical Performance Revealed by an In Situ Electrogravimetric Study. *Adv Mater*

- Interfaces. 2019;6(5):1–8.
132. Fernández RA, Benedetti TM, Torresi RM. Comparative electrochemical performance of electrodeposited polypyrrole in protic and aprotic ionic liquids. *J Electroanal Chem*. 2015;737:23–9.
133. Salles MO, Martins VL, Torresi RM, Bertotti M. An EQCM-D study of the influence of chloride on the lead anodic oxidation. *Electrochim Acta*. 2012 Sep;78(0):347–52.
134. Corrêa CM, Córdoba de Torresi SI, Benedetti TM, Torresi RM. Viologen-functionalized poly(ionic liquids): Spectroelectrochemical and QCM-D studies. *J Electroanal Chem* [Internet]. 2018 Jun;819:365–73. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.016>
135. Gabrielli C, García-Jareño JJ, Keddah M, Perrot H, Vicente F. Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Application to Prussian Blue. *J Phys Chem B* [Internet]. 2002 Mar;106(12):3182–91. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp013924x>
136. Kim K, Jureviciute I, Bruckenstein S. Electrochemical quartz crystal microbalance studies of anion and pH effects on water fluxes accompanying redox switching of Prussian blue. *Electrochim Acta*. 2001;46(26–27):4133–40.
137. Levi MD, Daikhin L, Aurbach D, Presser V. Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (EQCM-D) for in-situ studies of electrodes for supercapacitors and batteries: A mini-review. *Electrochem commun*. 2016;67:16–21.
138. Shpigel N, Levi MD, Aurbach D. EQCM-D technique for complex mechanical characterization of energy storage electrodes: Background and practical guide. *Energy Storage Mater* [Internet]. 2019 Sep;21(May):399–413. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.026>
139. Shpigel N, Levi MD, Sigalov S, Mathis TS, Gogotsi Y, Aurbach D. Direct Assessment of Nanoconfined Water in 2D Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Electrode Interspaces by a Surface Acoustic Technique. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2018 Jul 18;140(28):8910–7. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.8b04862>
140. Shpigel N, Shpigel N, Sigalov S, Levi MD, Mathis T, Daikhin L, et al. In Situ Acoustic Diagnostics of Particle-Binder Interactions in Battery Electrodes In Situ Acoustic Diagnostics of Particle-Binder Interactions in Battery Electrodes.

- 2018;988–1003.
141. Dargel V, Shpigel N, Sigalov S, Nayak P, Levi MD, Daikhin L, et al. In situ real-time gravimetric and viscoelastic probing of surface films formation on lithium batteries electrodes. *Nat Commun* [Internet]. 2017;8(1). Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-017-01722-x>
  142. Dargel V, Jäckel N, Shpigel N, Sigalov S, Levi MD, Daikhin L, et al. In Situ Multilength-Scale Tracking of Dimensional and Viscoelastic Changes in Composite Battery Electrodes. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(33):27664–75.
  143. Dargel V, Shpigel N, Sigalov S, Nayak P, Levi MD, Daikhin L, et al. In situ real-time gravimetric and viscoelastic probing of surface films formation on lithium batteries electrodes. *Nat Commun*. 2017;8(1).
  144. Kitz PG, Lacey MJ, Novák P, Berg EJ. Operando EQCM-D with Simultaneous in Situ EIS: New Insights into Interphase Formation in Li Ion Batteries. *Anal Chem*. 2019;91(3):2296–303.
  145. Voinova M V, Rodahl M, Jonson M, Kasemo B. Viscoelastic Acoustic Response of Layered Polymer Films at Fluid-Solid Interfaces: Continuum Mechanics Approach. *Phys Scr*. 1999;59(5):391–6.
  146. Voinova M V., Jonson M, Kasemo B. On dissipation of quartz crystal microbalance as a mechanical spectroscopy tool. *Spectroscopy*. 2004;18(4):537–44.
  147. Koehler S, Bund A, Efimov I. Shear moduli of anion and cation exchanging polypyrrole films. *J Electroanal Chem* [Internet]. 2006 Apr 1 [cited 2019 Oct 19];589(1):82–6.
  148. Gao W, Sel O, Perrot H. Electrochemical and viscoelastic evolution of dodecyl sulfate-doped polypyrrole films during electrochemical cycling. *Electrochim Acta* [Internet]. 2017;233:262–73. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.051>
  149. Valero L, Arias-Pardilla J, Cauich-Rodríguez J, Smit MA, Otero TF. Characterization of the movement of polypyrrole-dodecylbenzenesulfonate-perchlorate/tape artificial muscles. Faradaic control of reactive artificial molecular motors and muscles. *Electrochim Acta* [Internet]. 2011;56(10):3721–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.058>
  150. Martinez JG, Otero TF. Mechanical awareness from sensing artificial muscles:

- Experiments and modeling. *Sensors Actuators, B Chem.* 2014;195:365–72.
151. Schneider CA, Rasband WS, Eliceiri KW. HISTORICAL commentary NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis. *Nat Methods.* 2012;9(7):671–5.
152. Valero L, Martinez JG, Otero TF. Creeping and structural effects in Faradaic artificial muscles. *J Solid State Electrochem.* 2015;19(9):2683–9.
153. Otero TF, Martinez JG. Artificial muscles: A tool to quantify exchanged solvent during biomimetic reactions. *Chem Mater.* 2012;24(21):4093–9.
154. Martinez JG, Otero TF, Jager EWH. Electrochemo-dynamical characterization of polypyrrole actuators coated on gold electrodes. *Phys Chem Chem Phys [Internet].* 2016;18(2):827–36. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CP05841D>
155. Smela E, Gadegaard N. Volume change in polypyrrole studied by atomic force microscopy. *J Phys Chem B.* 2001;105(39):9395–405.
156. Otero TF. Soft, wet, and reactive polymers. Sensing artificial muscles and conformational energy. *J Mater Chem [Internet].* 2009;19(6):681–9. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B809485C>
157. Otero TF, Arenas GV, Cascales JLL. Effect of the doping ion on the electrical response of a free-standing polypyrrole strip subjected to different preloads: Perspectives and limitations associated with the use of these devices as actuators. *Macromolecules.* 2006;39(26):9551–6.
158. Fuchiwaki M, Martinez JG, Otero TF. Asymmetric Bilayer Muscles. Cooperative and Antagonist Actuation. *Electrochim Acta [Internet].* 2016;195:9–18. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.104>
159. Martinez JG, Otero TF. Mechanical awareness from sensing artificial muscles: Experiments and modeling. *Sensors Actuators, B Chem [Internet].* 2014;195:365–72. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.099>
160. Fuchiwaki M, Martinez JG, Otero TF. Polypyrrole asymmetric bilayer artificial muscle: Driven reactions, cooperative actuation, and osmotic effects. *Adv Funct Mater.* 2015;25(10):1535–41.
161. Fiorito PA, De Torresi SIC. Hybrid nickel hexacyanoferrate/polypyrrole composite as mediator for hydrogen peroxide detection and its application in oxidase-based biosensors. *J Electroanal Chem.* 2005;581(1):31–7.
162. Chen SM, Chan CM. Preparation, characterization, and electrocatalytic properties of copper hexacyanoferrate film and bilayer film modified electrodes.

- J Electroanal Chem. 2003;543(2):161–73.
163. Suo L, Borodin O, Gao T, Olguin M, Ho J, Fan X, et al. “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science* (80- ). 2015 Nov;350(6263):938–43.
  164. Kühnel R-S, Reber D, Battaglia C. Perspective—Electrochemical Stability of Water-in-Salt Electrolytes. *J Electrochem Soc.* 2020;167(7):070544.
  165. Galek P, Frackowiak E, Fic K. Interfacial aspects induced by saturated aqueous electrolytes in electrochemical capacitor applications. *Electrochim Acta.* 2020;334:135572.
  166. Coustan L, Zaghbi K, Bélanger D. New insight in the electrochemical behaviour of stainless steel electrode in water-in-salt electrolyte. *J Power Sources.* 2018;399(February):299–303.
  167. Suo L, Han F, Fan X, Liu H, Xu K, Wang C. “Water-in-Salt” electrolytes enable green and safe Li-ion batteries for large scale electric energy storage applications. *J Mater Chem A.* 2016;4(17):6639–44.
  168. Han J, Zhang H, Varzi A, Passerini S. Fluorine-Free Water-in-Salt Electrolyte for Green and Low-Cost Aqueous Sodium-Ion Batteries. *ChemSusChem.* 2018 Nov;11(21):3704–7.
  169. Pan W, Wang Y, Zhang Y, Kwok HYH, Wu M, Zhao X, et al. A low-cost and dendrite-free rechargeable aluminium-ion battery with superior performance. *J Mater Chem A.* 2019;7(29):17420–5.
  170. Yang C, Chen J, Qing T, Fan X, Sun W, von Cresce A, et al. 4.0 V Aqueous Li-Ion Batteries. *Joule.* 2017 Sep;1(1):122–32.
  171. Wang Z, Sun C, Shi Y, Qi F, Wei Q, Li X, et al. A salt-derived solid electrolyte interphase by electroreduction of water-in-salt electrolyte for uniform lithium deposition. *J Power Sources.* 2019;439(July):227073.
  172. Xiao D, Dou Q, Zhang L, Ma Y, Shi S, Lei S, et al. Optimization of Organic/Water Hybrid Electrolytes for High-Rate Carbon-Based Supercapacitor. *Adv Funct Mater.* 2019 Oct;29(42):1904136.
  173. Sun Y, Wang Y, Liu L, Liu B, Zhang Q, Wu D, et al. Towards the understanding of acetonitrile suppressing salt precipitation mechanism in a water-in-salt electrolyte for low-temperature supercapacitors. *J Mater Chem A.* 2020;8(35):17998–8006.
  174. Zhang M, Makino S, Mochizuki D, Sugimoto W. High-performance hybrid



- supercapacitors enabled by protected lithium negative electrode and “water-in-salt” electrolyte. *J Power Sources*. 2018;396(June):498–505.
175. Zhang M, Li Y, Shen Z. “Water-in-salt” electrolyte enhanced high voltage aqueous supercapacitor with all-pseudocapacitive metal-oxide electrodes. *J Power Sources*. 2019;414(January):479–85.
  176. Lannelongue P, Bouchal R, Mourad E, Bodin C, Olarte M, le Vot S, et al. “Water-in-Salt” for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability. *J Electrochem Soc*. 2018 Mar;165(3):A657–63.
  177. Bu X, Su L, Dou Q, Lei S, Yan X. A low-cost “water-in-salt” electrolyte for a 2.3 V high-rate carbon-based supercapacitor. *J Mater Chem A*. 2019;7(13):7541–7.
  178. Dai L, Arcelus O, Sun L, Wang H, Carrasco J, Zhang H, et al. Embedded 3D Li<sup>+</sup> channels in a water-in-salt electrolyte to develop flexible supercapacitors and lithium-ion batteries. *J Mater Chem A*. 2019;7(43):24800–6.
  179. Yan X, Zhao X, Liu C, Wang S, Zhang Y, Guo M, et al. High-voltage bi-redox lithium-ion capacitor enabled by energizing free water in “water-in-salt” electrolyte. *J Power Sources*. 2019;423(March):331–8.
  180. Lu X, Jiménez-Riobóo RJ, Leech D, Gutiérrez MC, Ferrer ML, Del Monte F. Aqueous-Eutectic-in-Salt Electrolytes for High-Energy-Density Supercapacitors with an Operational Temperature Window of 100 °C, from -35 to +65 °C. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2020;12(26):29181–93.
  181. Dou Q, Wang Y, Wang A, Ye M, Hou R, Lu Y, et al. “Water in salt/ionic liquid” electrolyte for 2.8 V aqueous lithium-ion capacitor. *Sci Bull*. 2020 Nov;65(21):1812–22.
  182. Hall PJ, Mirzaeian M, Fletcher SI, Sillars FB, Rennie AJR, Shitta-Bey GO, et al. Energy storage in electrochemical capacitors: Designing functional materials to improve performance. *Energy Environ Sci*. 2010;3(9):1238–51.
  183. Chen GZ. Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores. *Int Mater Rev*. 2017;
  184. Kurra N, Wang R, Alshareef HN. All conducting polymer electrodes for asymmetric solid-state supercapacitors. *J Mater Chem A*. 2015;
  185. Wang X, Xu M, Fu Y, Wang S, Yang T, Jiao K. A Highly Conductive and Hierarchical PANI Micro/nanostructure and Its Supercapacitor Application. *Electrochim Acta*. 2016 Dec;222:701–8.
  186. Bryan AM, Santino LM, Lu Y, Acharya S, D’Arcy JM. Conducting Polymers for

- Pseudocapacitive Energy Storage. *Chem Mater.* 2016 Sep;28(17):5989–98.
187. Akinwolemiwa B, Chen GZ. Fundamental consideration for electrochemical engineering of supercapattery. *J Braz Chem Soc.* 2018;29(5):960–72.
188. Ramirez-Castro C, Crosnier O, Athouël L, Retoux R, Bélanger D, Brousse T. Electrochemical Performance of Carbon/MnO<sub>2</sub> Nanocomposites Prepared via Molecular Bridging as Supercapacitor Electrode Materials. *J Electrochem Soc.* 2015 Feb;162(5):A5179–84.
189. Gambou-Bosca A, Bélanger D. Electrochemical accessibility of porous submicron MnO<sub>2</sub> spheres as active electrode materials for electrochemical capacitors. *Electrochim Acta.* 2016 May;201:20–9.
190. Gambou-Bosca A, Bélanger D. Electrochemical characterization of MnO<sub>2</sub> - based composite in the presence of salt-in-water and water-in-salt electrolytes as electrode for electrochemical capacitors. *J Power Sources.* 2016 Sep;326:595–603.
191. Antonio JL, Höfler L, Lindfors T, Córdoba de Torresi SI. Electrocontrolled Swelling and Water Uptake of a Three-Dimensional Conducting Polypyrrole Hydrogel. *ChemElectroChem* [Internet]. 2016 Dec;3(12):2146–52. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celec.201600397>
192. Zhang X, Lee JS, Lee GS, Cha DK, Kim MJ, Yang DJ, et al. Chemical synthesis of PEDOT nanotubes. *Macromolecules.* 2006;39(2):470–2.
193. Ghosh S, Inganäs O. Conducting Polymer Hydrogels as 3D Electrodes: Applications for Supercapacitors. *Adv Mater.* 1999 Oct;11(14):1214–8.
194. Antonio JLS, Martins VL, Córdoba de Torresi SI, Torresi RM. QCM-D study of electrochemical synthesis of 3D polypyrrole thin films for negative electrodes in supercapacitors. *Electrochim Acta.* 2019 Nov;324:134887.
195. Bouchal R, Li Z, Bongu C, Le Vot S, Berthelot R, Rotenberg B, et al. Competitive Salt Precipitation/Dissolution During Free-Water Reduction in Water-in-Salt Electrolyte. *Angew Chemie.* 2020;132(37):16047–51.
196. Vorotyntsev MA, Daikhin LI, Levi MD. Modelling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer films. *J Electroanal Chem.* 1994 Jan;364(1–2):37–49.
197. Vorotyntsev MA, Deslouis C, Musiani MM, Tribollet B, Aoki K. Transport across an electroactive polymer film in contact with media allowing both ionic and electronic interfacial exchange. *Electrochim Acta.* 1999 Jan;44(12):2105–15.

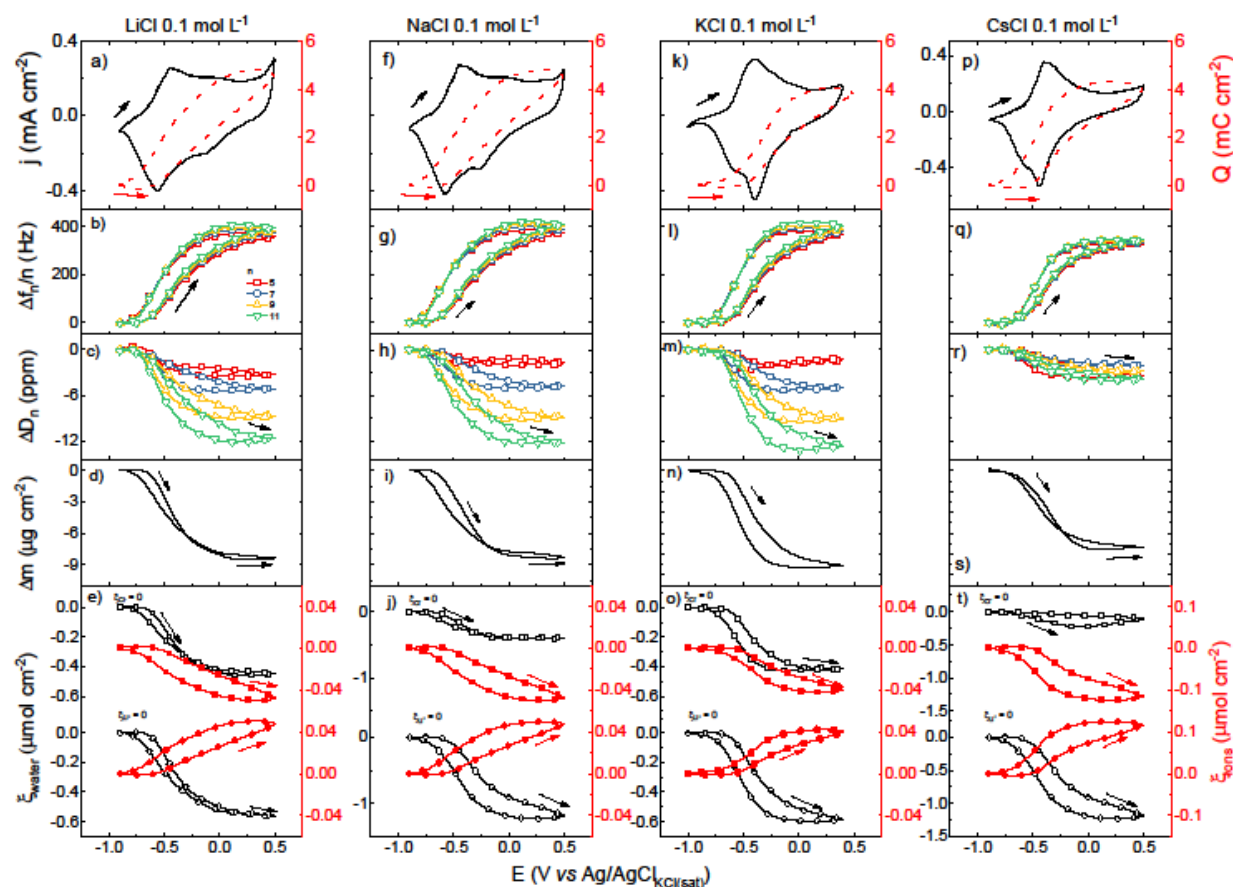
198. Gabrielli C, Keddam M, Nadi N, Perrot H. Ions and solvent transport across conducting polymers investigated by ac electrogravimetry. Application to polyaniline. *J Electroanal Chem.* 2000;485(2):101–13.
199. Yan B, Wu Y, Guo L. Recent advances on polypyrrole electroactuators. *Polymers (Basel).* 2017;9(9):1–20.
200. Kim K, Ando Y, Sugahara A, Ko S, Yamada Y, Otani M, et al. Dense Charge Accumulation in MXene with a Hydrate-Melt Electrolyte. *Chem Mater.* 2019;31(14):5190–6.
201. Malchik F, Shpigel N, Levi MD, Penki TR, Gavriel B, Bergman G, et al. MXene conductive binder for improving performance of sodium-ion anodes in water-in-salt electrolyte. *Nano Energy [Internet].* 2021;79(September 2020):105433. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105433>
202. Boota M, Gogotsi Y. MXene—Conducting Polymer Asymmetric Pseudocapacitors. *Adv Energy Mater.* 2019 Feb 14;9(7).
203. Martins VL, Obana TT, Torresi RM. Electroactivity of 3D conducting polymers in water-in-salt electrolyte and their electrochemical capacitor performance. *J Electroanal Chem [Internet].* 2020 Nov;114822. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114822>
204. Liu T, Finn L, Yu M, Wang H, Zhai T, Lu X, et al. Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability. *Nano Lett.* 2014;14(5).
205. Bélanger D, Ren X, Davey J, Uribe F, Gottesfeld S. Characterization and Long-Term Performance of Polyaniline-Based Electrochemical Capacitors. *J Electrochem Soc.* 2002;147(8):2923.
206. Martins VL, Mantovi PS, Torresi RM. Suppressing early capacitance fade of electrochemical capacitors with water-in-salt electrolytes. *Electrochim Acta [Internet].* 2021;137854.
207. Hillman AR, Swann MJ, Bruckenstein S. General approach to the interpretation of electrochemical quartz crystal microbalance data. 1. Cyclic voltammetry: kinetic subtleties in the electrochemical doping of polybithiophene films. *J Phys Chem [Internet].* 1991 Apr;95(8):3271–7. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100161a056>
208. Efimov I, Hillman AR. Correlation of viscoelastic properties with solvation of regioregular poly(3-decylthiophene) films. *Anal Chem.* 2006;78(11):3616–23.

209. Shpigel N, Levi MD, Sigalov S, Girshevitz O, Aurbach D, Daikhin L, et al. Non-Invasive In Situ Dynamic Monitoring of Elastic Properties of Composite Battery Electrodes by EQCM-D. *Angew Chemie* [Internet]. 2015 Oct 12;127(42):12530–3. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.201501787>
210. Martinez JG, Otero TF, Jager EWH. Effect of the Electrolyte Concentration and Substrate on Conducting Polymer Actuators. *Langmuir* [Internet]. 2014 Apr 8;30(13):3894–904. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la404353z>
211. Otero TF, Schumacher J, Pascual VH. Construction and coulodynamic characterization of PPy-DBS-MWCNT/tape bilayer artificial muscles. *RSC Adv* [Internet]. 2016;6(72):68538–44.
212. Vidanapathirana KP, Careem MA, Skaarup S, West K. Ion movement in polypyrrole/dodecylbenzenesulphonate films in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Solid State Ionics*. 2002;154–155:331–5.
213. Pei Q, Inganäs O. Electrochemical applications of the bending beam method. 2. Electroshrinking and slow relaxation in polypyrrole. *J Phys Chem*. 1993;97(22):6034–41.
214. Suo L, Borodin O, Gao T, Olguin M, Ho J, Fan X, et al. “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science* (80- ) [Internet]. 2015 Nov 20;350(6263):938–43. Available from: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aab1595>
215. Obana TT, Leite MM, Martins VL, Torresi RM. Downplaying the role of water in the rheological changes of conducting polymers by using water-in-salt electrolytes. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2021;23(21):12251–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/D1CP01003D>
216. Reviakine I, Johannsmann D, Richter RP. Hearing what you cannot see and visualizing what you hear: Interpreting quartz crystal microbalance data from solvated interfaces. *Anal Chem*. 2011;83(23):8838–48.
217. Shoa T, Mirfakhrai T, Madden JDW. Electro-stiffening in polypyrrole films: Dependence of Young’s modulus on oxidation state, load and frequency. *Synth Met* [Internet]. 2010;160(11–12):1280–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.04.001>
218. Jafeen MJM, Careem MA, Skaarup S. Speed and strain of polypyrrole actuators: Dependence on cation hydration number. *Ionics* (Kiel). 2010;16(1):1–6.
219. Bay L, Jacobsen T, Skaarup S, West K. Mechanism of actuation in conducting

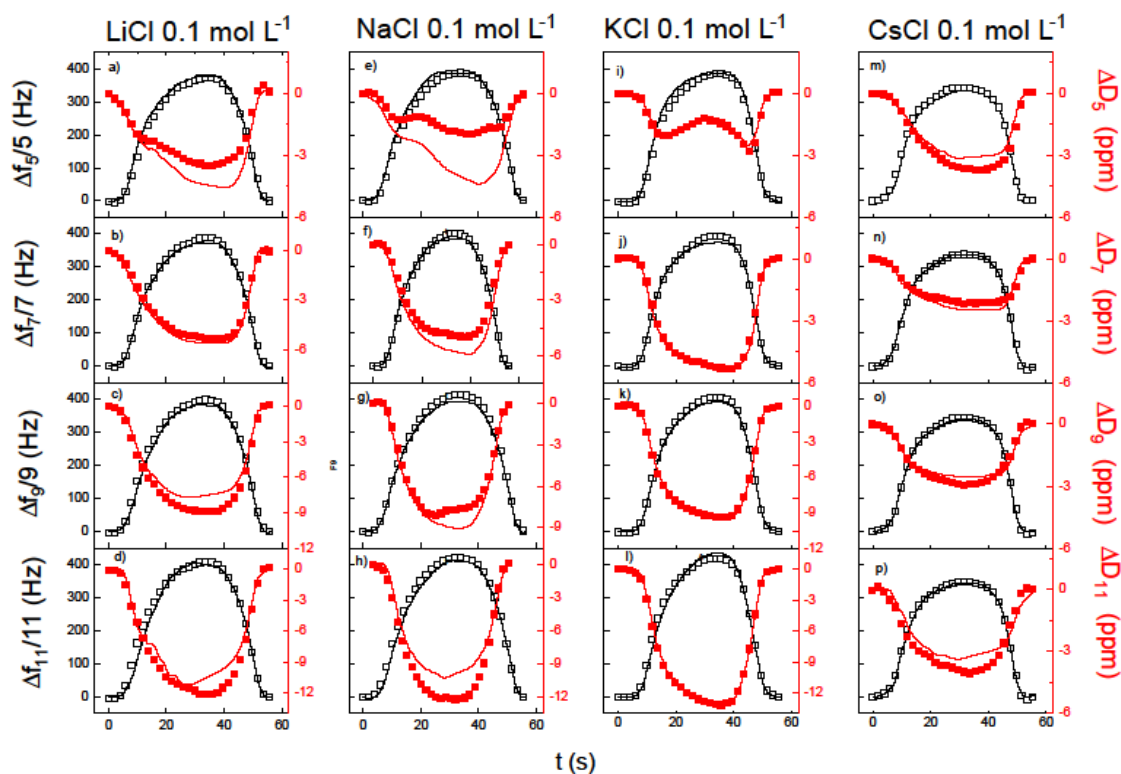
- polymers: Osmotic expansion. *J Phys Chem B*. 2001;105(36):8492–7.
220. Meier R, Schindler M, Müller-Buschbaum P, Watts B. Residual solvent content in conducting polymer-blend films mapped with scanning transmission x-ray microscopy. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2011;84(17):1–6.
221. Martinez JG, Otero TF. Biomimetic Dual Sensing-Actuators: Theoretical Description. Sensing Electrolyte Concentration and Driving Current. *J Phys Chem B* [Internet]. 2012 Aug 2;116(30):9223–30. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp302931k>
222. Balducci A, Belanger D, Brousse T, Long JW, Sugimoto W. Perspective—A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices. *J Electrochem Soc* [Internet]. 2017;164(7):A1487–8.
223. Li Q, Li G, Fu C, Luo D, Fan J, Xie D, et al. Balancing stability and specific energy in Li-rich cathodes for lithium ion batteries: a case study of a novel Li–Mn–Ni–Co oxide. *J Mater Chem A* [Internet]. 2015;3(19):10592–602. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA00929D>
224. Wang RY, Shyam B, Stone KH, Weker JN, Pasta M, Lee HW, et al. Reversible Multivalent (Monovalent, Divalent, Trivalent) Ion Insertion in Open Framework Materials. *Adv Energy Mater*. 2015;5(12):1–10.
225. Hurlbutt K, Wheeler S, Capone I, Pasta M. Prussian Blue Analogs as Battery Materials. *Joule* [Internet]. 2018;2(10):1950–60. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.017>
226. Saeed S, Boyd S, Tsai WY, Wang R, Balke N, Augustyn V. Understanding electrochemical cation insertion into prussian blue from electrode deformation and mass changes. *Chem Commun*. 2021;57(55):6744–7.
227. Kong B, Selomulya C, Zheng G, Zhao D. New faces of porous Prussian blue: Interfacial assembly of integrated hetero-structures for sensing applications. *Chem Soc Rev*. 2015;44(22):7997–8018.
228. Yagi S, Fukuda M, Makiura R, Ichitsubo T, Matsubara E. EQCM analysis of redox behavior of Prussian blue in a lithium battery electrolyte. *J Mater Chem A*. 2014;2(21):8041–7.
229. Yagi S, Fukuda M, Ichitsubo T, Nitta K, Mizumaki M, Matsubara E. EQCM Analysis of Redox Behavior of CuFe Prussian Blue Analog in Mg Battery Electrolytes. *J Electrochem Soc*. 2015;162(12):A2356–61.

230. Qi X, Blizanac B, DuPasquier A, Meister P, Placke T, Oljaca M, et al. Investigation of PF<sub>6</sub><sup>-</sup> and TFSI<sup>-</sup> anion intercalation into graphitized carbon blacks and its influence on high voltage lithium ion batteries. *Phys Chem Chem Phys*. 2014;16(46):25306–13.
231. Schranger H, Barzegar F, Abbas Q. Hybrid electrochemical capacitors in aqueous electrolytes: Challenges and prospects. *Curr Opin Electrochem* [Internet]. 2020;21:167–74.

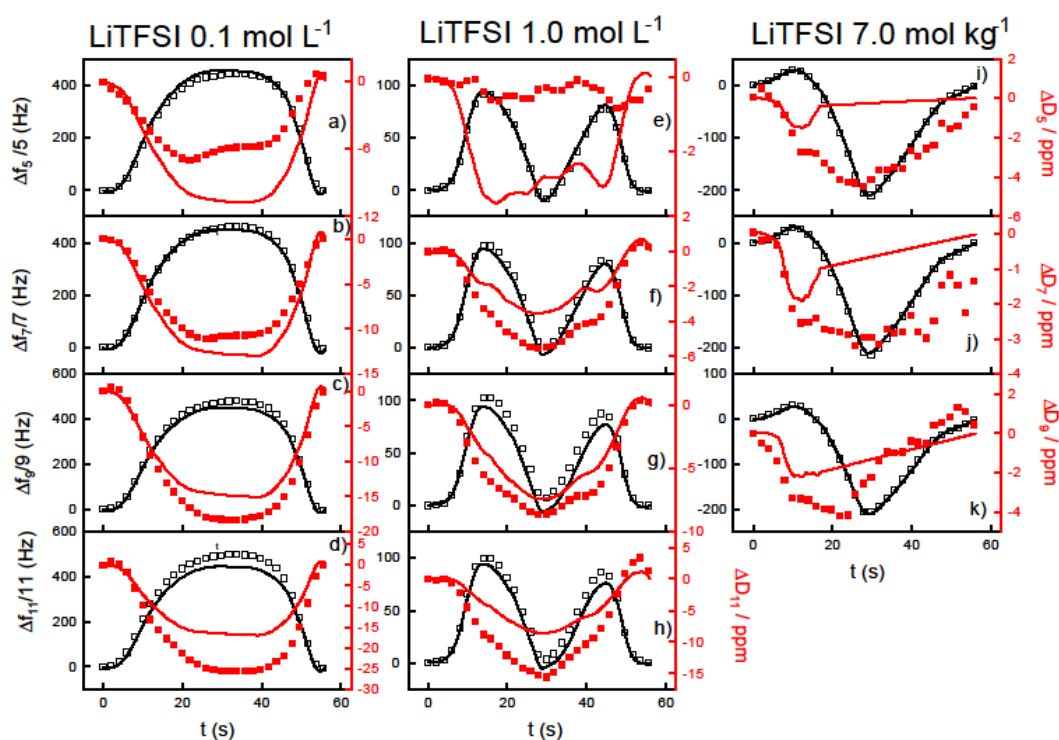
## 7 4APÊNDICE - DADOS COMPLEMENTARES AO CAPÍTULO 4.2 DESTA TESE.



**Figura A1:** Perfil potenciodinâmico  $j$ - $E$  (linha preta cheia) e de  $Q$ - $E$  (linha tracejada vermelha) (a,f,k,p), perfis de  $(\Delta f_n/n)$ - $E$  (b,g,l,q) e  $\Delta D_n$ - $E$  (c,h,m,r) para diferentes harmônicos (5º vermelho, 7º azul, 9º amarelo e 11º verde), perfis de  $\Delta m$  modelados- $E$  (d,i,n,s) e a quantidade de ions trocados (círculo vermelho cheio, anions e quadrados vermelhos cheio, cations) e a quantidade de moléculas de água trocada (quadrado preto vasado,  $\xi_{\text{anions}} = 0$  e círculo preto vasado,  $\xi_{\text{cations}} = 0$ ) (e,j,o,t) para filmes de PPy(DBS) em LiCl, NaCl, KCl e CsCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> de -0.9 V to 0.5V a 50mV s<sup>-1</sup>. Figura reproduzida da referência (215) com permissão da *PCCP Owner Societies*.

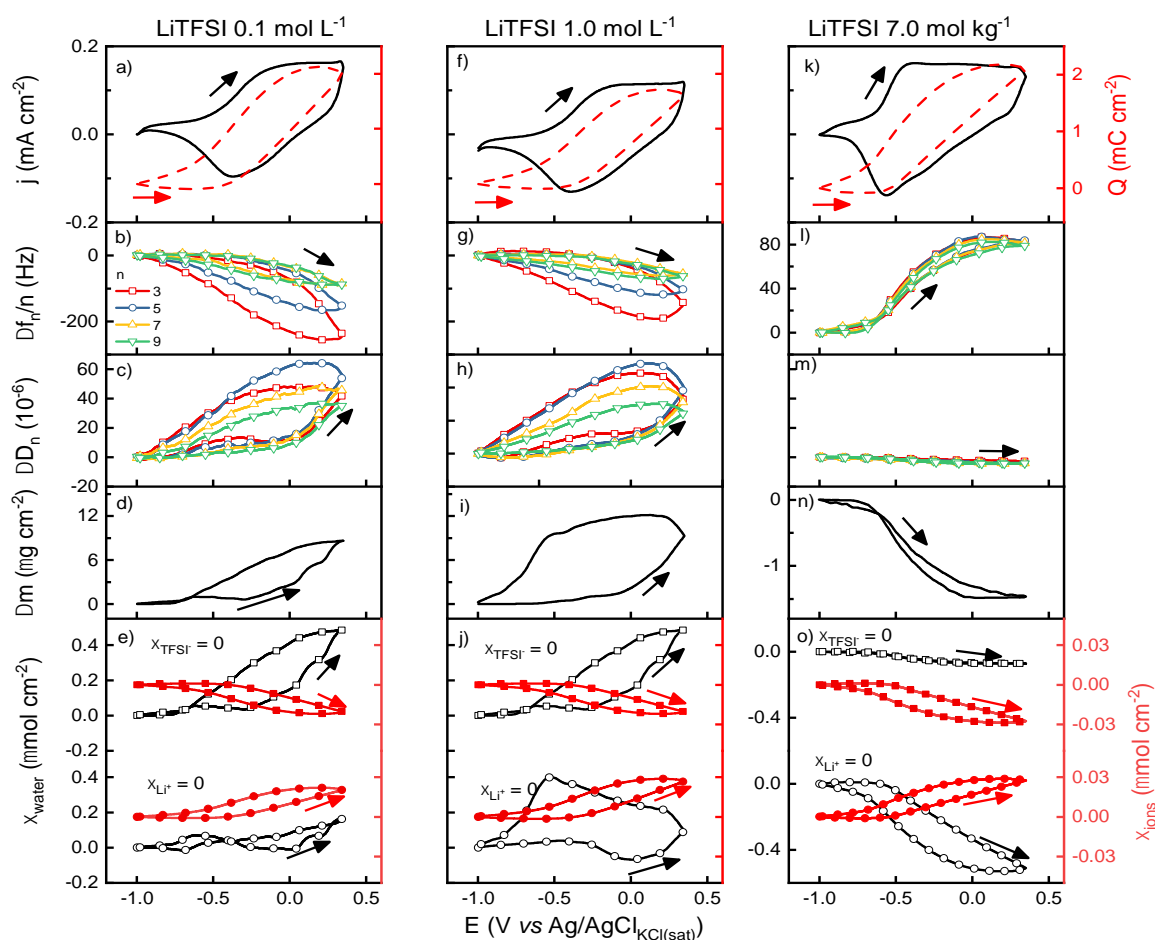


**Figura A2:** Perfis experimentais de  $(\Delta f_n/n) - t$  (quadrado preto vasado) e de  $\Delta D_n - t$  (quadrado vermelho cheio) e os correspondentes valores ajustados linha preta continua para  $\Delta f_n/n$  e linha vermelha continua para  $\Delta D_n$ , correspondendo a varredura potenciodinâmica do PPy(DBS) (de -0.9 a 0.5 V em  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) em LiCl (a-d), NaCl (e-h), KCl (i-l) e CsCl (m-p)  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Figura reproduzida da referência (215) com permissão da PCCP Owner Societies.

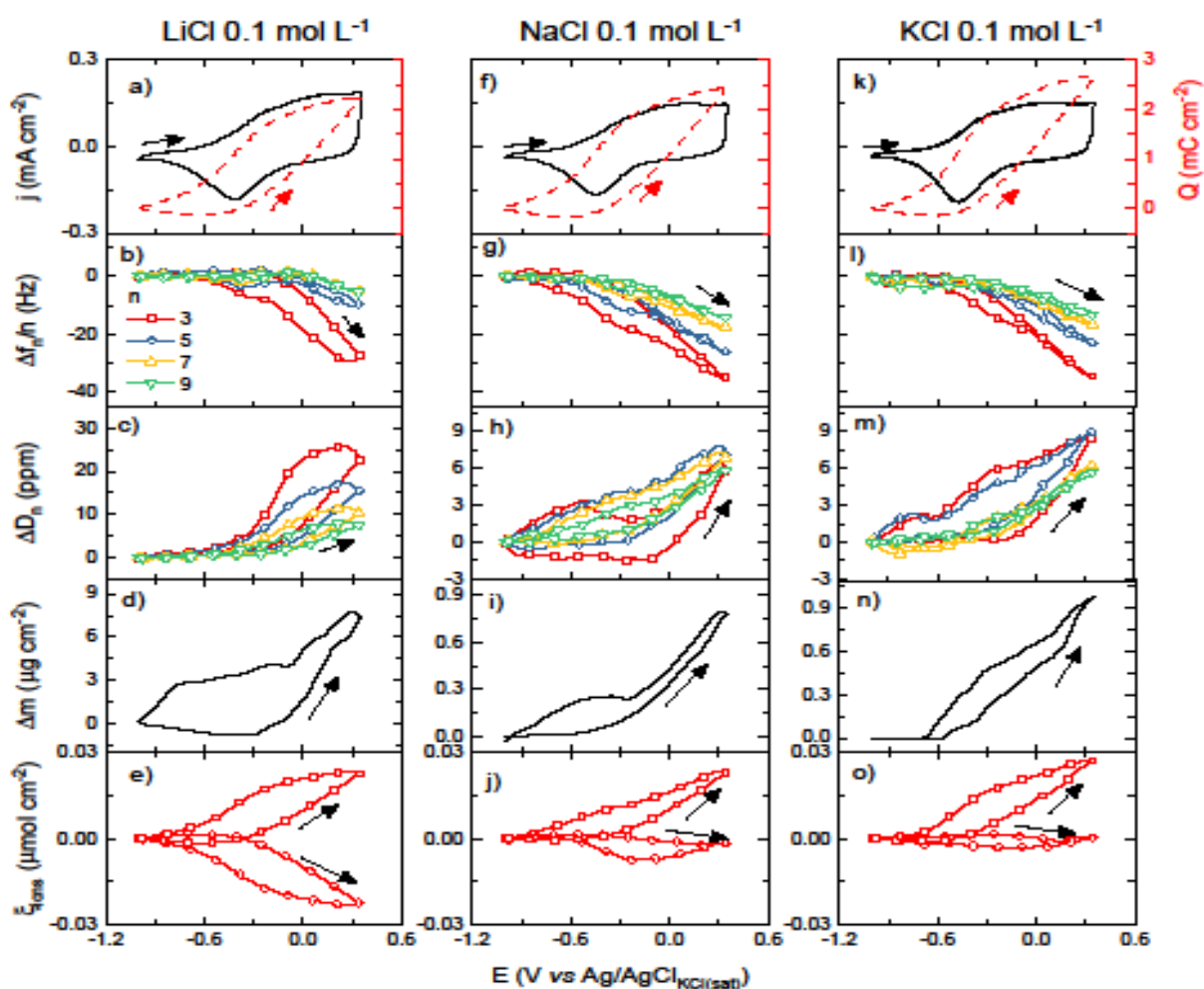


**Figura A3:** Perfis experimentais de  $(\Delta f_n/n) - t$  (quadrado preto vasado) e de  $\Delta D_n - t$  (quadrado vermelho cheio) e os correspondentes valores ajustados linha preta continua para  $\Delta f_n/n$  e linha vermelha continua para  $\Delta D_n$ , correspondendo a varredura potenciodinâmica do PPy(DBS) (de -0.9 a 0.5 V em  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) em LiTFSI  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (a-d), LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  (e-h) e LiTFSI  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  (i-k). Figura reproduzida da referência (215) com permissão da PCCP Owner Societies.

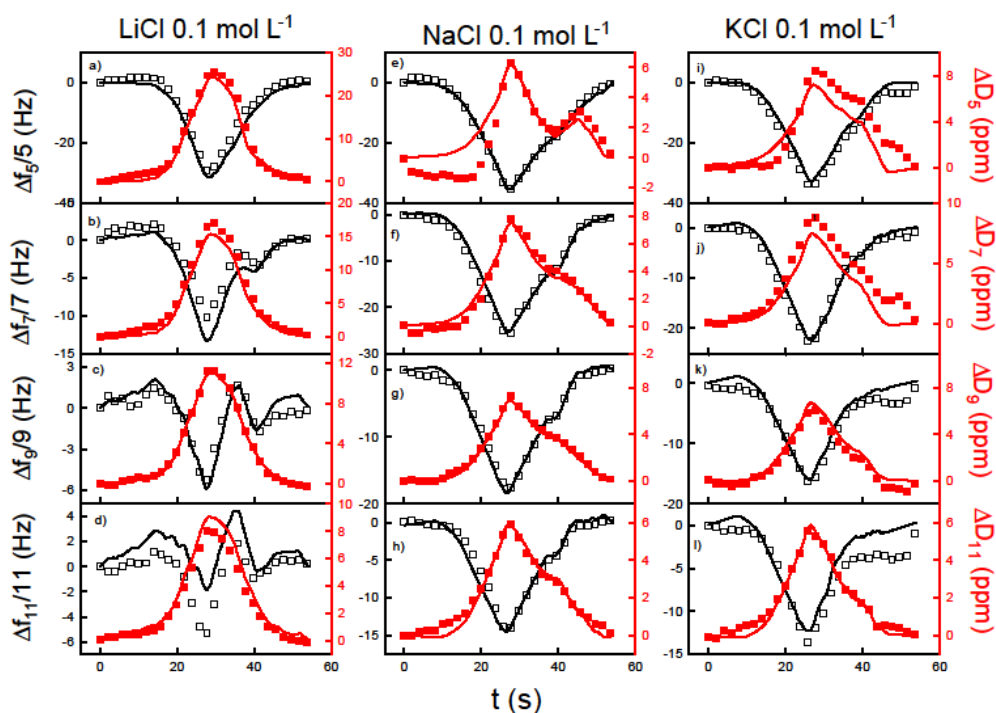




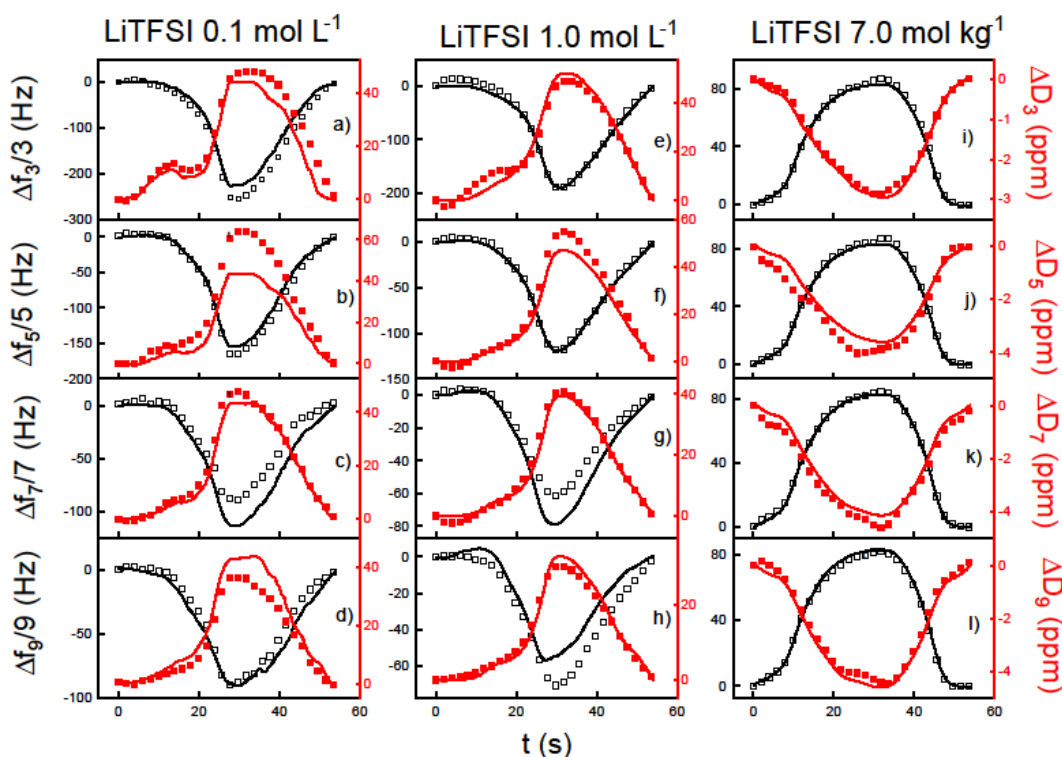
**Figura A4:** Perfis potenciodinâmico  $j$ - $E$  (linha preta contínua) de  $Q$ - $E$  (linha vermelha tracejada) (a, f, k), perfis de  $(\Delta f_n/n)$ - $E$  (b, g, l) e  $\Delta D_n$ - $E$  (c, h, m) em diferentes harmônicos (3º quadrados vermelhos, 5º círculos azuis, 7º triângulo amarelo para cima e 9º triângulos verdes apontado para baixo), perfis de  $\Delta m$  modelados- $E$  (d, i, n) e perfis da quantidade de íons trocados (círculo vermelho cheio, anions e quadrados vermelhos cheios, cations) e da quantidade de moléculas de água trocadas (quadrado preto vasado,  $\xi_{\text{anions}} = 0$  e círculo preto vasado,  $\xi_{\text{cations}} = 0$ ) (e, j, o) para o filme de PPy(SO<sub>4</sub>) em eletrólitos LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup>, 1.0 mol L<sup>-1</sup> e 7.0 mol kg<sup>-1</sup> (WiSE) registrados a 50 mV s<sup>-1</sup>. Figura reproduzida da referência (215) com permissão da PCCP Owner Societies



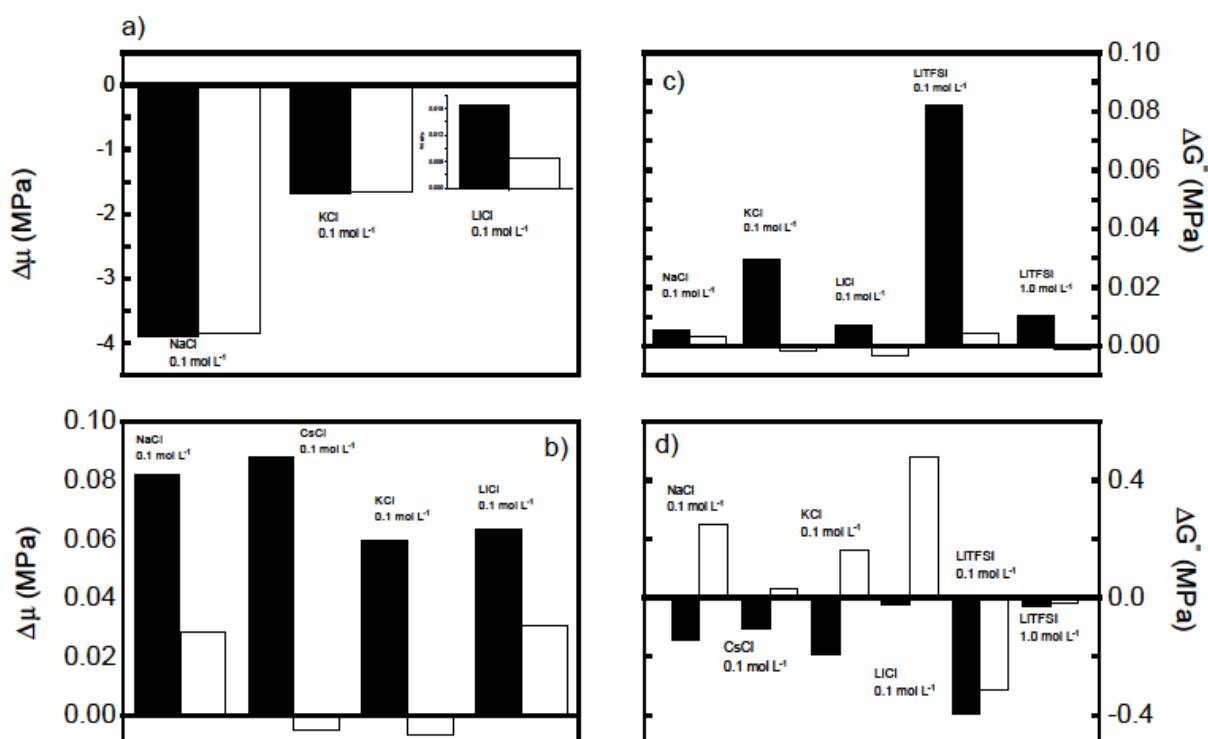
**Figura A5:** Perfis potenciodinâmicos  $j$ - $E$  (linha preta contínua) e de  $Q$ - $E$  (linha vermelha tracejada) (a,f,k), perfis de  $(\Delta f_n/n)$ - $E$  (b,g,l) e de  $\Delta D_n$ - $E$  (c,h,m) em diferentes harmônicos (3º vermelho, 5º azul, 7º amarelo e 9º verde), perfis de  $\Delta m$  modelados- $E$  (d,i,n) e a quantidade de ions trocados (circulo vermelho vasado, ânions e quadrados vermelhos vasados, cátions) (e,j,o) para o filme de PPy(SO<sub>4</sub>) em LiCl (a-e), NaCl(f-j) and KCl (k-o) 0.1 mol L<sup>-1</sup>, de -1.0 V a 0.35V em 50mV s<sup>-1</sup>. Figura reproduzida da referência (215) com permissão da PCCP Owner Societies



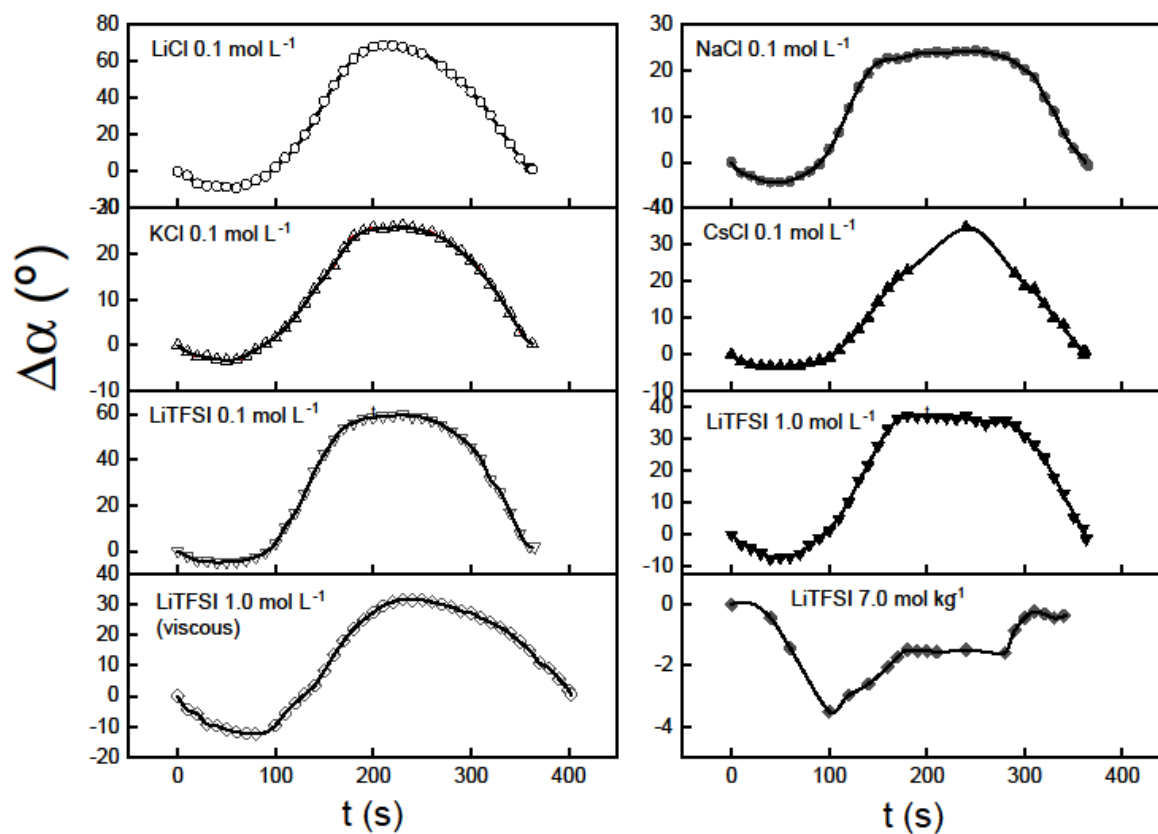
**Figura A6:** Perfis experimentais de  $(\Delta f_n/n) - t$  (quadrado preto vasado) e de  $\Delta D_n - t$  (quadrado vermelho cheio) e os correspondentes valores ajustados linha preta continua para  $\Delta f_n/n$  e linha vermelha continua para  $\Delta D_n$ , correspondendo a varredura potenciodinâmica do PPy(SO<sub>4</sub>) (de -1.0 V to 0.35V a 50mV s<sup>-1</sup>) em LiCl (a -d), NaCl (e-h) e KCl (i-l) 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Figura reproduzida da referência (215) com permissão da PCCP Owner Societies



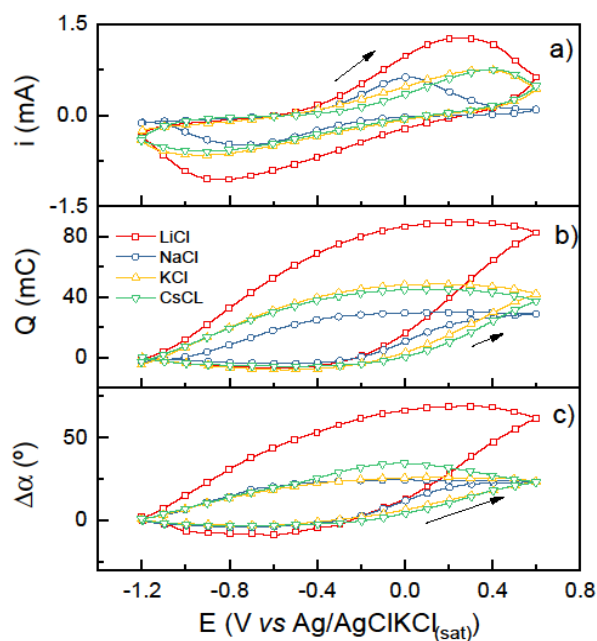
**Figura A7:** Perfis experimentais de  $(\Delta f_n/n) - t$  (quadrado preto vasado) e de  $\Delta D_n - t$  (quadrado vermelho cheio) e os correspondentes valores ajustados linha preta continua para  $\Delta f_n/n$  e linha vermelha continua para  $\Delta D_n$ , correspondendo a varredura potenciodinâmica do PPy(SO<sub>4</sub>) (começando de -1.0 V a 0.35V a 50mV s<sup>-1</sup>) em LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup> (a -d), LiTFSI 1.0 mol L<sup>-1</sup> (e-h) e LiTFSI 7.0 mol kg<sup>-1</sup> (i-l). Figura reproduzida da referência (215) com permissão da PCCP Owner Societies.



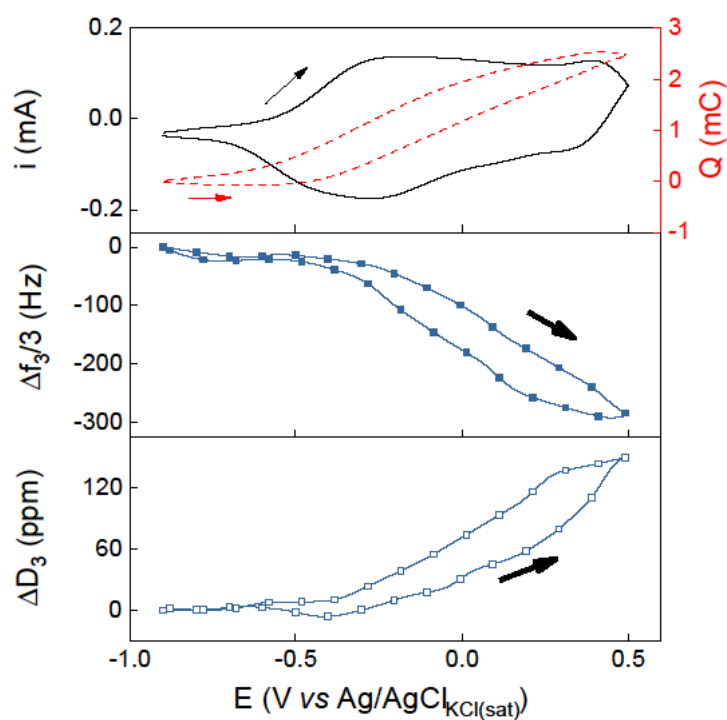
**Figura A8:** Variações nos módulos elásticos ( $\Delta\mu$ ) e de perda ( $\Delta G''$ ) para os filmes de PPy(SO<sub>4</sub>) (a-b) e o PPy(DBS) (c-d) em LiCl, NaCl, KCl, CsCl e LiTFSI 0.1 mol L<sup>-1</sup>. As colunas brancas correspondem a  $\mu_{\text{oxidado}} - \mu_{\text{reduzido inicial}}$  or  $G''_{\text{oxidado}} - G''_{\text{reduzido}}$  e as colunas pretas correspondem a  $\mu_{\text{reduzido final}} - \mu_{\text{reduzido inicial}}$  ou  $G''_{\text{reduzido, final}} - G''_{\text{reduzido inicial}}$ . Figura reproduzida da referência (215) com permissão da PCCP Owner Societies



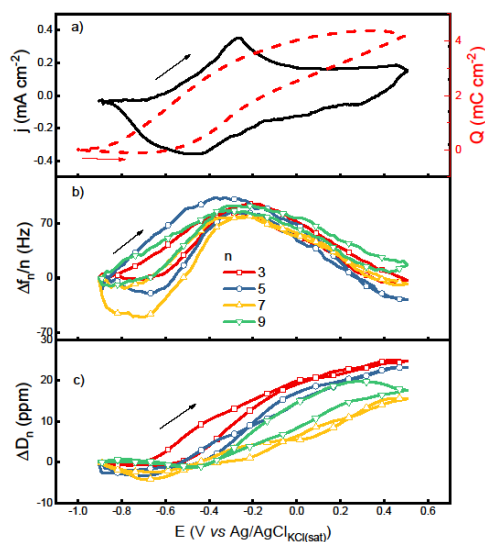
**Figura A9:** Ângulo de deslocamento medido (símbolo) e a correspondente curva de interpolação (linha preta contínua) para o eletrodo PPy(DBS)/fita em electrode eletrólitos  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  :LiCl (círculo preto vasado), NaCl ( círculo preto cheio), KCl(triângulo preto vasado), CsCl (triângulo preto cheio) e LiTFSI (triângulo preto invertido vasado), LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  (triangulo preto invertido cheio), LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  viscoso (losango preto vasado) e LiTFSI  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  (losango preto cheio). Figura reproduzida da referência (215) com permissão da *PCCP Owner Societies*.



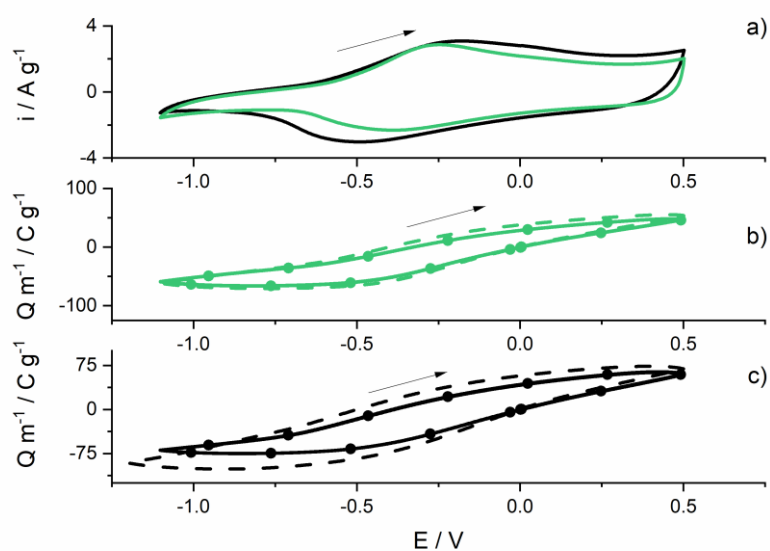
**Figura A10:** Perfis potenciodinâmicos  $i$ - $E$  (a), de carga  $Q$ - $E$  (b) e de deslocamento angular  $\Delta\alpha$ - $E$  (c) para filmes de PPy(DBS) em LiCl (quadrado vermelho vasado), NaCl (circulo azul vasado), KCl (triângulo amarelo vasado), CsCl  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (triangulo invertido verde vasado), a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , de  $-1.2$  a  $-0.6 \text{ V}$ . A massa de filmes para cada experimento foi de  $1,56 \text{ mg}$  para o NaCl,  $1,28 \text{ mg}$  para as demais soluções de cloretos de metais alcalinos  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Dados obtidos das filmagens presentes neste apêndice. Figura reproduzida da referência (215) com permissão da *PCCP Owner Societies*



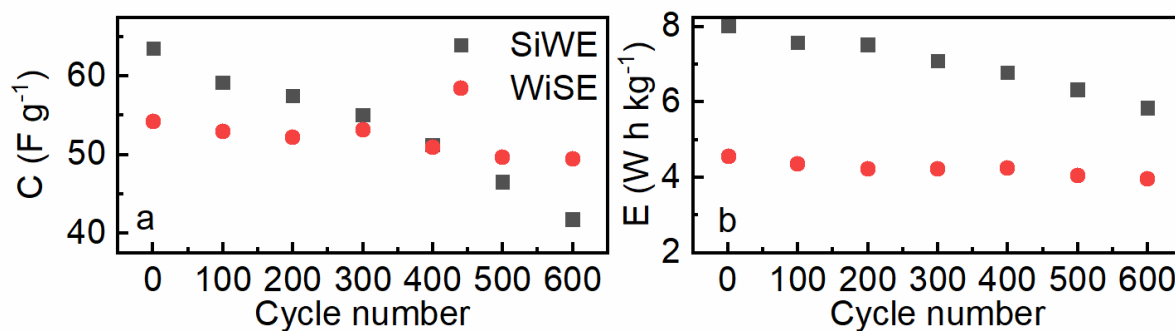
**Figura A11:** Perfis potenciodinâmicos  $i$ - $E$  (linha preta cheia) e  $Q$ - $E$  (linha vermelha tracejada), perfis  $(\Delta f_n/n)$ - $E$  e  $\Delta D_n$ - $E$  para o 3º harmônico para filmes de PPy(SO<sub>4</sub>) em solução viscosa de ( $\eta = 7.11 \text{ mPa s}^{-1}$ ) LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , de  $-0.9$  a  $0.5 \text{ V}$  em  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Figura reproduzida da referência (215) com permissão da *PCCP Owner Societies*.



**Figura A12:** Perfis potenciodinâmicos  $j$ - $E$  (linha preta cheia) de  $Q$ - $E$  (linha tracejada vermelha) (a), perfis de  $(\Delta f_n/n)$ - $E$  (b) e  $\Delta D_n$ - $E$  (c) em diferentes harmônicos (3º vermelho, 5º azul, 7º amarelo e 9º verde), para o film de PPy(DBS) em eletrólito viscoso de ( $\eta = 7.11 \text{ mPa s}^{-1}$ ) LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , varrido de  $-0.9$  a  $0.5 \text{ V}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Figura reproduzida da referência (215) com permissão da *PCCP Owner Societies*.



**Figura A13:** a) 15º perfil potenciodinâmico  $i$ - $E$  para o a célula de PPy(DBS)/CA em LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  (linha preta cheia) e em  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  LiTFSI *WiSE* (linha verde cheia) a  $20 \text{ mV}^{-1}$ , b) carga consumida específica para a célula de PPy(DBS)/CA em função do potencial varrido para o 1º (linha tracejada), 14º (círculos fechados) e 15º (linha cheia) ciclos para ensaios em  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  LiTFSI-*WiSE* (cor verde) e para c) LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  (preto). Figura reproduzida da referência (215) com permissão da *PCCP Owner Societies*.



**Figura A14:** Capacitância específica para a célula de PPy(DBS)/AC (a) e a densidade de energia média (b), obtida da descarga galvanostática em  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ , em LiTFSI  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  (quadrados pretos fechados) e em  $7.0 \text{ mol kg}^{-1}$  LiTFSI *WiSE* (círculos vermelhos fechados) em função do número de ciclos, ambos estão normalizados pela massa de PPy(DBS) (1,2 mg e 1,68 mg para a célula LiTFSI *SiWE* e LiTFSI *WiSE*, respectivamente). Figura reproduzida da referência (215) com permissão da *PCCP Owner Societies*

**Tabela A1** Parâmetros reológicos do PPy(DBS) em estado totalmente reduzido, oxidado e novamente reduzido, nos eletrólitos de trabalho.

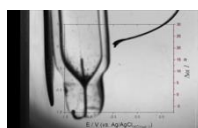
	Reduzido			Oxidado			Reduzido		
	$\mu$ / MPa	$\eta$ / mPa s <sup>-1</sup>	$G''$ / MPa	$\mu$ / MPa	$\eta$ / mPa s <sup>-1</sup>	$G''$ / MPa	$\mu$ / MPa	$\eta$ / mPa s <sup>-1</sup>	$G''$ / MPa
NaCl	0.03	12	0.38	0.11	7.44	0.23	0.057	0	0.63
KCl	0.049	14.12	0.44	0.11	7.9	0.25	0.042	9.42	0.61
CsCl	0.015	8	0.25	0.10	4.67	0.15	0.01		0.28
LiCl	0.009	4.79	0.15	0.072	4.01	0.12	0.039	0.02	0.63
LiTFSI 0.1 M	0.11	25.01	0.78	0.34	12.44	0.39	0.19	5	0.47
LiTFSI 1.0 M	0.11	7.79	0.24	1.37	6.87	0.21	0.69	.19	0.22
LiTFSI 7m	104			1000			221		



**Tabela A2** Parâmetros reológicos para o PPy(SO<sub>4</sub>) no estado totalmente reduzido, oxidado e novamente reduzido nos eletrólitos de trabalho.

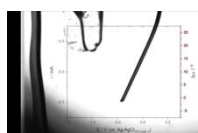
	Reduzido			Oxidado			Reduzido		
	$\mu$ / MPa	$\eta$ / mPa s <sup>-1</sup>	$G''$ / MPa	$\mu$ / MPa	$\eta$ / mPa s <sup>-1</sup>	$G''$ / MPa	$\mu$ / MPa	$\eta$ / mPa s <sup>-1</sup>	$G''$ / MPa
NaCl	4.2	1.1	0.034	0.31	1.27	0.04	0.35	1.2	0.037
KCl	1.81	1.25	0.039	0.12	2.2	0.069	0.15	1.2	0.038
CsCl									
LiCl	0.15	1.1	0.034	0.0095	1.32	0.0414	0.034	1	0.031
LiTFSI 0.1 M	0.057	1.06	0.034	0.021	3.68	0.11	0.09	1.2	0.038
LiTFSI 1.0 M	0.099	1.95	0.06	0.025	2.28	0.072	0.024	1.91	0.06
LiTFSI 7m	4.5			5.11			5.5		

Gravações dos experimentos de análise dínamo voltamétrica (precisa estar conectado à internet)



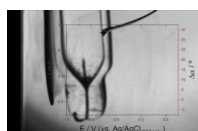
KCl

[https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d2.mp4?\\_ga=2.152887600.864777988.1629714534-466943814.1628278002](https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d2.mp4?_ga=2.152887600.864777988.1629714534-466943814.1628278002)



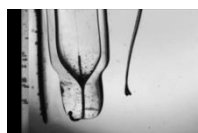
NaCl

[https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d7.mp4?\\_ga=2.211487772.864777988.1629714534-466943814.1628278002](https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d7.mp4?_ga=2.211487772.864777988.1629714534-466943814.1628278002)



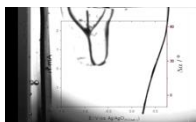
CsCl

[https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d1.mp4?\\_ga=2.215614366.864777988.1629714534-466943814.1628278002](https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d1.mp4?_ga=2.215614366.864777988.1629714534-466943814.1628278002)



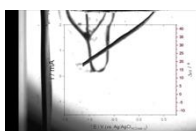
LiCl

[https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d3.mp4?\\_ga=2.248711438.864777988.1629714534-466943814.1628278002](https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d3.mp4?_ga=2.248711438.864777988.1629714534-466943814.1628278002)



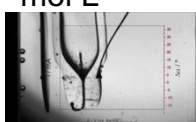
LiTFSI 0.1  
mol L<sup>-1</sup>

[https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d4.mp4?\\_ga=2.248711438.864777988.1629714534-466943814.1628278002](https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d4.mp4?_ga=2.248711438.864777988.1629714534-466943814.1628278002)



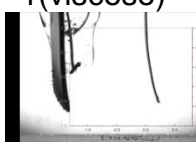
LiTFSI 1  
mol L<sup>-1</sup>

[https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d5.mp4?\\_ga=2.182068398.864777988.1629714534-466943814.1628278002](https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d5.mp4?_ga=2.182068398.864777988.1629714534-466943814.1628278002)



LiTFSI 1  
mol L<sup>-1</sup>  
(viscous)


[https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d6.mp4?\\_ga=2.211487772.864777988.1629714534-466943814.1628278002](https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d6.mp4?_ga=2.211487772.864777988.1629714534-466943814.1628278002)



LiTFSI  
*WISE*

[https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d9.mp4?\\_ga=2.182068398.864777988.1629714534-466943814.1628278002](https://www.rsc.org/suppdata/d1/cp/d1cp01003d/d1cp01003d9.mp4?_ga=2.182068398.864777988.1629714534-466943814.1628278002)

## 8 ANEXO A – LICENÇAS /PERMISSÕES PARA USO DAS IMAGENS



[Home](#)
[Help](#)
[Email Support](#)
[Sign In](#)
[Create Account](#)

### Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries

**Author:** Baoqi Wang, Yu Han, Xiao Wang, Naoufal Bahlawane, Hongge Pan, Mi Yan, Yinzhu Jang  
**Publication:** iScience  
**Publisher:** Elsevier  
**Date:** 25 May 2018  
 © 2018 The Author(s).

**Creative Commons Attribution-NonCommercial-No Derivatives License (CC BY NC ND)**

This article is published under the terms of the [Creative Commons Attribution-NonCommercial-No Derivatives License \(CC BY NC ND\)](#). For non-commercial purposes you may copy and distribute the article, use portions or extracts from the article in other works, and text or data mine the article, provided you do not alter or modify the article without permission from Elsevier. You may also create adaptations of the article for your own personal use only, but not distribute these to others. You must give appropriate credit to the original work, together with a link to the formal publication through the relevant DOI, and a link to the Creative Commons user license above. If changes are permitted, you must indicate if any changes are made but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use of the work.

Permission is not required for this non-commercial use. For commercial use please continue to request permission via RightsLink.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | [Copyright Clearance Center, Inc.](#) | [Privacy statement](#) | [Terms and Conditions](#)  
 Comments? We would like to hear from you. Email us at [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com)

## Low Defect FeFe(CN)<sub>6</sub> Framework as Stable Host Material for High Performance Li-Ion Batteries

**Author:** Xianyong Wu, Miaomiao Shao, Chenghao Wu, et al

**Publication:** Applied Materials

**Publisher:** American Chemical Society

**Date:** Sep 1, 2016



Copyright © 2016, American Chemical Society

### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

25/10/21, 21:06

Rightslink® by Copyright Clearance Center



[Home](#)
[Help](#)
[Email Support](#)
[Sign in](#)
[Create Account](#)

### Bimetallic Cyanide-Bridged Coordination Polymers as Lithium Ion Cathode Materials: Core@Shell Nanoparticles with Enhanced Cyclability



**Author:** Daisuke Asakura, Carissa H. Li, Yoshifumi Mizuno, et al

**Publication:** Journal of the American Chemical Society

**Publisher:** American Chemical Society

**Date:** Feb 1, 2013

Copyright © 2013, American Chemical Society

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | [Copyright Clearance Center, Inc.](#) | [Privacy statement](#) | [Terms and Conditions](#)  
 Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customer-care@copyright.com](mailto:customer-care@copyright.com)

25/10/21, 20:57

Rightslink® by Copyright Clearance Center



[Home](#)
[Help](#)
[Email Support](#)
[Sign In](#)
[Create Account](#)

### Liquid Structure with Nano-Heterogeneity Promotes Cationic Transport in Concentrated Electrolytes



Author: Oleg Borodin, Liumin Suo, Mallory Gobet, et al

Publication: ACS Nano

Publisher: American Chemical Society

Date: Oct 1, 2017

Copyright © 2017, American Chemical Society

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | [Privacy statement](#) | [Terms and Conditions](#)  
 Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customerscare@copyright.com](mailto:customerscare@copyright.com)

25/10/21, 21:43

Rightslink® by Copyright Clearance Center



[Home](#) [Help](#) [Email Support](#) [Sign In](#) [Create Account](#)

### Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance



Author: Daniel A. Buttry, Michael D. Ward

Publication: Chemical Reviews

Publisher: American Chemical Society

Date: Sep 1, 1992

Copyright © 1992, American Chemical Society

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | [Privacy statement](#) | [Terms and Conditions](#)  
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customerscare@copyright.com](mailto:customerscare@copyright.com)

## Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution-Surface Interface

**Author:** Kenneth A. Marx

**Publication:** Biomacromolecules

**Publisher:** American Chemical Society

**Date:** Sep 1, 2003

Copyright © 2003, American Chemical Society



### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your Rightslink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from Rightslink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)



## Charge Compensation Dynamics in the Redox Processes of Polypyrrole-Modified Electrodes

**Author:** Gilberto Maia, Roberto M. Torresi, Edson A. Ticianelli, et al

**Publication:** The Journal of Physical Chemistry A

**Publisher:** American Chemical Society

**Date:** Jan 1, 1996

Copyright © 1996, American Chemical Society



### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions); For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)

### In Situ Multilength-Scale Tracking of Dimensional and Viscoelastic Changes in Composite Battery Electrodes

Author: Vadim Dargel, Nicolas Jäckel, Netanel Shpigel, et al

Publication: Applied Materials

Publisher: American Chemical Society

Date: Aug 1, 2017

*Copyright © 2017, American Chemical Society*



#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)



 Help 

 Email Support

**In situ real-time gravimetric and viscoelastic probing of surface films formation on lithium batteries electrodes**

**Author:** Vadim Dargel et al

**SPRINGER NATURE**

**Publication:** Nature Communications

**Publisher:** Springer Nature

**Date:** Nov 9, 2017

*Copyright © 2017, The Author(s)*

**Creative Commons**

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons CC BY license, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

You are not required to obtain permission to reuse this article.

To request permission for a type of use not listed, please contact [Springer Nature](#)

Link para a licença *Creative Commons* do tipo *BY 4.0*, em inglês:

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Link para a licença *Creative Commons* do tipo *BY 4.0*, em português:

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.pt>

## 9 SÚMULA CURRICULAR

### 1. DADOS PESSOAIS

Nome: Thiago Takeshi Obana

Local e data de nascimento: São Paulo – SP, Brasil. 14 de Setembro de 1991

### 1. EDUCAÇÃO

Instituto de Química da Universidade de São Paulo – Campus São Paulo, São Paulo, 2016

Bacharelado em Química

Universidade Cruzeiro do Sul Virtual-São Paulo, São Paulo, 2021

Formação pedagógica para não licenciados

### 2. OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado Direto, CAPES, 09/2016-07/2017 /FAPESP, 2017-2021.

Bolsista PAE no segundo semestre de 2017 na disciplina de Fisico-Química XVIII

### 3. PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

#### 3.1 Artigos completos

1. **OBANA, THIAGO T.**; LEITE, MARINA M. ; MARTINS, VITOR L. ; TORRESI, ROBERTO M. . Downplaying the role of water in the rheological changes of conducting polymers by using water-in-salt electrolytes. PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, v. 23, p. 1, 2021

**Contribuição:** Neste trabalho, que constitui o capítulo 4.2 da presente tese, pretendeu-se entender a dinâmica de compensação de carga dos filmes de polipirrol em eletrólitos LiTFSI-*WiSE*. Neste, realizei os ensaios de *EQCM-D* bem como as respectivas modelagens viscoelásticas. Além disso, obtive os

eletrodos de PPy(DBS) que viabilizaram os estudos dínamo-voltamétricos que também realizei.

2. MARTINS, VITOR L. ; **OBANA, THIAGO T.** ; TORRESI, ROBERTO M. . Electroactivity of 3D conducting polymers in water-in-salt electrolyte and their electrochemical capacitor performance. JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, v. 880, p. 114822, 2021.

**Contribuição:** Neste trabalho, que compõem o capítulo 4.1 da presente tese, procurou-se explorar a eletroquímica de eletrodos nanoestruturados de PPy de PEDOT em eletrólito LiTFSI-*WiSE*, em comparação ao aquoso ácido. Realizei a síntese e caracterizações morfológicas dos respectivos polímeros e auxiliei o Dr. Vitor Martins nos ensaios eletroquímicos.

3. MARTINS, VITOR L. ; NEVES, HERBERT R. ; MONJE, IVONNE E. ; LEITE, MARINA M. ; OLIVEIRA, PAULO F.M. DE ; ANTONIASSI, RODOLFO M. ; CHAUQUE, SUSANA ; MORAIS, WILLIAM G. ; MELO, EDUARDO C. ; **OBANA, THIAGO T.** ; SOUZA, BRENO L. ; TORRESI, ROBERTO M. . An Overview on the Development of Electrochemical Capacitors and Batteries - Part I. ANAIS DA ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS (ONLINE), v. 92, p. 2-28, 2020

**Contribuição:** Neste trabalho de revisão, que envolveu todo o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Roberto Torresi, foram discutidos os principais materiais para capacitores eletroquímicos e baterias, bem como aspectos fundamentais de tais dispositivos. Nele, escrevi a seção de capacitores eletroquímicos baseados em materiais pseudocapacitivos.

4. MARTINS, VITOR L. ; NEVES, HERBERT R. ; MONJE, IVONNE E. ; LEITE, MARINA M. ; OLIVEIRA, PAULO F.M. DE ; ANTONIASSI, RODOLFO M. ; CHAUQUE, SUSANA ; MORAIS, WILLIAM G. ; MELO, EDUARDO C. ; **OBANA, THIAGO T.** ; SOUZA, BRENO L. ; TORRESI, ROBERTO M. . An Overview on the Development of Electrochemical Capacitors and Batteries - part II. ANAIS DA ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS (ONLINE), v. 92, p. 2-29, 2020.

**Contribuição:** Neste trabalho de revisão, que envolveu todo o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Roberto Torresi, foram discutidos os principais materiais para capacitores eletroquímicos e baterias, bem como aspectos fundamentais de tais dispositivos. Nele, escrevi a seção de capacitores eletroquímicos baseados em materiais pseudocapacitivos.

### 3.2 Resumos publicados em congresso

- 1 **OBANA, THIAGO T.**; ANTONIO, JADIELSON LUCAS DA SILVA, TORRESI, ROBERTO M; TORRESI, SUSANA INÊS CÓRDOBA. High energetic performance of electrochemical pseudo capacitors based on conducting polymers hydro-sponges. Anais. In: 46<sup>th</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry, 2017, São Paulo. 46<sup>th</sup> IUPAC.
- 2 **OBANA, THIAGO T.**; MARTINS, VITOR L., TORRESI, ROBERTO M. All Conductive Polymer based supercapacitors. In 42<sup>a</sup> Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2019, Joinville. 42<sup>a</sup> RASBQ.
- 3 **OBANA, THIAGO T.**; LEITE, MARINA M., MARTINS, VITOR L., TORRESI, ROBERTO M. *EQCM-D* study of pseudocapacitors based on conducting polymers. In 22<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019, Ribeirão Preto. 22<sup>o</sup> SIBEE.
- 4 MARTINS, VITOR L.; MANTOVI, PRIMAGGIO S., **OBANA, THIAGO T.**, RENNIE , ANTHONY J.R, TORRESI, ROBERTO M. Importance of electrode mass balance in electrochemical capacitors. In 22<sup>o</sup> Simposio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019, Ribeirão Preto. 22<sup>o</sup> SIBEE.
- 5 PEDROTTI, JULIA C.; **OBANA, THIAGO T.**, TORRESI, ROBERTO M., SILVA; ANDERSON GABRIEL MARQUES DA, TORRESI, SUSANA, INÊS CORDOBA DE, CARMARGO, PEDRO HENRIQUE CURY DE. Nanoshape effects on the negative electrode of lithium batteries. In 22<sup>o</sup> Simposio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019, Ribeirão Preto. 22<sup>o</sup> SIBEE.