

# Supercondensadores Flexíveis Multifuncionais: Da Mudança de Cor à Geração e Armazenamento de Energia

J. S. Teixeira<sup>1,2\*</sup>, G. P. Queirós<sup>1,2\*</sup>, R. S. Costa<sup>2</sup>, A. L. Pires<sup>2</sup>, M. S. Nunes<sup>1</sup>, A. M. Pereira<sup>2</sup>, C. R. Pereira<sup>1a)</sup>

<sup>1</sup> REQUIMTE/LAQV, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre s/n, 4169-007 Porto, Portugal.

<sup>2</sup> IFIMUP, Instituto de Física de Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica, Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre s/n, 4169-007 Porto, Portugal.

\* Os autores contribuíram igualmente para o trabalho.

<sup>a)</sup> Autor correspondente: clara.pereira@fc.up.pt

Com o crescimento da população mundial e a evolução constante dos padrões e interesses socioeconómicos e tecnológicos, os dispositivos eletrónicos tornaram-se uma ferramenta essencial no nosso dia-a-dia. A evolução contínua dos componentes eletrónicos em termos de dimensões, leveza, flexibilidade e funcionalidade, aliada aos interesses dos consumidores, levou a comunidade científica e a indústria a desenvolver vestuário inteligente, entrando-se assim na Era dos *Wearables*.<sup>1,2</sup>

Numa fase inicial, os dispositivos eletrónicos eram acooplados a peças de vestuário e acessórios de uso diário, como óculos inteligentes, relógios ou sensores médicos.<sup>3,4</sup> Atualmente, um dos principais desafios passa por desenvolver dispositivos têxteis onde todos os componentes eletrónicos estão incorporados nos no substrato têxtil, aumentando o conforto para o usuário final.<sup>5</sup> Além disso, e com recurso à Nanotecnologia, tem-se procurado introduzir outras funcionalidades nos substratos têxteis com base nos interesses e necessidades dos consumidores, nomeadamente proteção à radiação ultravioleta, elevada repelência à água e ao óleo, propriedades antimicrobianas, antibacterianas e antivíricas, entre outras, mantendo as características intrínsecas dos substratos (flexibilidade, leveza, resistência e conforto).<sup>6,7</sup>

No caso do vestuário eletrónico, torna-se essencial desenvolver sistemas de armazenamento de energia integrados nos próprios têxteis e que apresentem multifuncionalidade, nomeadamente dispositivos auto-carregáveis que aliem a produção ao armazenamento de energia, de modo a tornar a obtenção e utilização da energia elétrica mais eficiente e sustentável. Por outro lado, a introdução de funcionalidades de eletrocromismo e/ou de fosforescência/fluorescência nos sistemas de armazenamento de energia também apresenta especial

relevância para monitorização em tempo real do consumo de energia e/ou sinalização noturna, respetivamente.

## 1. Sistemas de Armazenamento de Energia

Os sistemas de armazenamento de energia eletroquímica podem ser classificados em condensadores eletrolíticos, baterias e supercondensadores (SCs). Estes sistemas podem ainda ser designados de acordo com os respetivos valores de densidade de energia e de densidade de potência. A densidade de energia traduz a quantidade de energia que um dispositivo é capaz de armazenar, e é dada pela expressão seguinte:<sup>5,8</sup>

$$E = \frac{1}{2} C_X V_0^2 \quad (1)$$

onde  $C_X$  é a capacidade específica do dispositivo (em  $F g^{-1}$ ,  $mF cm^{-2}$  ou  $mF cm^{-3}$ ) e  $V_0$  é o potencial de trabalho (em V).

A densidade de potência, que determina quão rapidamente o dispositivo fornece a energia armazenada, é definida por:<sup>5,8</sup>

$$P = \frac{V_0^2}{4XR_{ES}} \quad (2)$$

onde  $X$  é a massa de material ativo de ambos os elétrodos, a área ou o volume da região ativa do dispositivo ( $g$ ,  $cm^2$  ou  $cm^3$ ) e  $R_{ES}$  é a resistência equivalente em série do dispositivo ( $\Omega$ ).

**1.1 Condensador eletrolítico:** é constituído por duas placas metálicas condutoras separadas por um meio dielétrico.<sup>5</sup> Durante o carregamento, aplica-se uma diferença de potencial entre as duas placas metálicas, provocando o movimento dos eletrões entre ambas através do circuito externo. Uma das placas adquire car-

ga negativa e a outra adquire carga positiva por: no meio dielétrico formar-se-ão dipolos elétricos, que se organizarão de modo a que os pólos positivos fiquem orientados para a placa carregada negativamente, e vice-versa. O carregamento ficará concluído quando todos os dipolos estiverem organizados.<sup>5,9</sup>

A capacidade de armazenamento de um condensador ( $C_C$ ) é traduzida pela sua habilidade para armazenar carga elétrica nos respetivos elétrodos:<sup>10</sup>

$$C_C = \frac{A}{d} \epsilon_0 \epsilon_t \quad (3)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permitividade do vazio ( $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$  F m<sup>-1</sup>),  $\epsilon_t$  é a permitividade do meio dielétrico (F m<sup>-1</sup>),  $A$  representa a área dos elétrodos (m<sup>2</sup>) e  $d$  é a distância entre os dois elétrodos (m).

Os condensadores apresentam como vantagens um carregamento rápido e um tempo de carga/descarga considerado infinito.<sup>11</sup> Contudo, a densidade de energia é baixa, armazenando quantidades relativamente pequenas de energia elétrica.<sup>11</sup>

**1.2 Baterias:** são constituídas por dois elétrodos separados por um eletrólito e, quando necessário, por uma membrana separadora. As baterias têm a capacidade de transformar energia química em elétrica, através da ocorrência de reações eletroquímicas entre os materiais ativos dos elétrodos e os iões do eletrólito.<sup>12</sup> Apresentam valores de densidade de energia elevados quando comparadas com os condensadores e os SCs. Contudo, os valores de densidade de potência, a velocidade de carregamento e o tempo de vida (até 1000 ciclos de carga-descarga) são inferiores devido a questões cinéticas e fenómenos de transporte de massa que originam também alterações do seu volume.<sup>5</sup> As baterias de iões de lítio são as mais utilizadas devido à sua elevada densidade de energia (na ordem dos 10<sup>2</sup> W h kg<sup>-1</sup>), mesmo contendo na sua composição um material tóxico para o meio ambiente e para a saúde (lítio). Para além do problema de toxicidade e possibilidade de ignição, as baterias perdem densidade de energia quando produzidas em dimensões reduzidas, o que limita a sua aplicação em dispositivos têxteis.<sup>13,14</sup>

**1.3 Supercondensadores:** estes armazenam energia por processos não faradáicos e/ou faradáicos, na zona de interface eletrodo-eletrólito.<sup>5</sup> O mecanismo não faradáico envolve a ocorrência de adsorção/dessorção (processo físico) dos iões do eletrólito à superfície dos elétrodos, enquanto o mecanismo faradáico é baseado na ocorrência de reações químicas (por exemplo, de oxidação-redução) entre os iões do eletrólito e a superfície e as camadas mais próximas da superfície do eletrodo, envolvendo a transferência de eletrões.<sup>5,13</sup> Os SCs apresentam uma densidade de potência superior à das baterias.<sup>5,9,13,15</sup> Neste tipo de sistemas, a capacidade específica de armazenamento de energia é dada por:<sup>8</sup>

$$C_X = \frac{1}{2Xv\Delta T} \int_{-V}^{+V} i(V) dV \quad (4)$$

onde  $X$  é a massa de material ativo de ambos os elétrodos, a área ou o volume ativo do dispositivo (em g, cm<sup>2</sup> ou cm<sup>3</sup>),  $i$  é a intensidade de corrente (em A),  $\Delta V$  é a janela de potencial aplicada (em V), e  $v$  é a velocidade de varrimento de potencial (em V s<sup>-1</sup>).

Devido à sua densidade de potência elevada, carregamento rápido e fiabilidade, bem como maior durabilidade e eficiência energética elevada, os SCs são considerados sistemas de armazenamento de energia promissores para serem incorporados em substratos flexíveis para alimentação de dispositivos eletrónicos de baixo consumo.

## 2. Mecanismos de Armazenamento de Energia Eletroquímica em SCs

De acordo com o tipo de mecanismo de armazenamento de energia, os SCs podem ser classificados como condensadores elétricos de dupla camada (EDLCs, do inglês "electrical double-layer capacitors"), pseudocondensadores (PCs) e SCs híbridos.<sup>5,13,16</sup> – Figura 1.



Figura 1 - Mecanismos de armazenamento de energia de um SC: EDLC, pseudocondensador ou híbrido. Adaptado da ref. 5 com permissão de Royal Society of Chemistry.

**2.1 EDLCs:** envolvem processos físicos durante o armazenamento de energia (não faradáico) como, por exemplo, interações eletrostáticas nas interfaces eletrodo-eletrólito.<sup>5,17</sup> No processo de carregamento é aplicada uma diferença de potencial entre os elétrodos, originando o movimento de eletrões do eletrodo positivo para o eletrodo negativo através de um circuito externo. O excesso de eletrões no eletrodo negativo e o seu défice no eletrodo positivo leva a que os catiões e aniões do eletrólito se desloquem para a superfície dos elétrodos negativo e positivo, respetivamente, repondo a neutralidade de carga e originando uma dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito. Como material ativo de eletrodo usam-se normalmente materiais de carbono (por exemplo, carvão ativado, grafeno, nanotubos de carbono) com uma condutividade elétrica e estabilidade química elevadas e uma área superficial considerável. Os SCs do tipo EDLC apresentam densidade de potência e ciclos de vida elevados (>1 000 000 ciclos) e potenciais de operação que variam entre 0 V e 3,8 V.<sup>5,18p</sup>

**2.2 PCs:** nestes sistemas, é aplicada uma diferença de potencial entre os elétrodos durante o processo de carregamento, que induz a ocorrência de processos faradáicos reversíveis na superfície e nas camadas mais próximas da superfície dos elétrodos.<sup>5,19</sup> A transferência de cargas entre o material do eletrodo e o eletrólito pode ocorrer devido a: (i) reações de oxidação-redução entre as espécies eletroativas do eletrodo e os iões do eletrólito, (ii) intercalação/desintercalação de iões do eletrólito

na superfície dos elétrodos e nas camadas mais próximas da sua superfície, ou (iii) mecanismos de electroadsorção.<sup>19,20</sup> Os materiais de elétrodo usados neste tipo de dispositivos incluem óxidos de metais de transição, sulfuretos metálicos, polímeros condutores, entre outros. Os PCs apresentam valores de capacidade específica e de densidade de energia mais elevados do que os dos EDLCs.<sup>5</sup> Contudo, os valores de densidade de potência são inferiores devido a limitações cinéticas associadas à ocorrência dos processos faradáicos e à condutividade elétrica inferior dos materiais de elétrodo.

**2.3 SCs híbridos:** são um exemplo de otimização dos SCs e só mais recentemente têm sido explorados. Estes sistemas representam uma alternativa atraente aos EDLCs e aos PCs, combinando um elétrodo do tipo EDLC (não Faradáico) com um elétrodo do tipo PC ou bateria (faradáico). Os SCs híbridos têm como principal objetivo o estabelecimento de sinergias entre a elevada densidade de potência e tempo de vida típico dos EDLCs e a elevada densidade de energia característica dos PCs/baterias.<sup>18</sup> Assim, a conjugação certa de materiais de elétrodos pode originar dispositivos com um melhor desempenho para armazenamento de energia.<sup>18,19</sup>

Um outro aspeto fundamental na preparação dos SCs é a escolha do eletrólito. Os eletrólitos de estado sólido têm a vantagem de serem facilmente integrados em dispositivos inteligentes miniaturizados, apresentando maior segurança sem risco de derrame e/ou possível ignição (problemas característicos dos eletrólitos líquidos).<sup>21,22</sup>

### 3. Supercondensadores electrocrómicos

Os supercondensadores electrocrómicos (ECSCs, do inglês "*electrochromic supercapacitors*") são dispositivos bifuncionais emergentes que integram a funcionalidade de armazenamento de energia e a monitorização em tempo real do consumo de energia através da mudança reversível de cor quando aplicada uma diferença de potencial entre os elétrodos. O seu desenvolvimento possibilita várias aplicações em vestuário eletrónico, tais como painéis flexíveis (do inglês "*flexible displays*"), sensores e camuflagem eletrónica. A avaliação do desempenho destes dispositivos engloba duas componentes: uma relacionada com o armazenamento de energia (secção 2) e a outra com o desempenho electrocrómico.

Os parâmetros usados para avaliar o desempenho electrocrómico incluem a eficiência de coloração, o contraste óptico, as coordenadas de cor, o tempo necessário para a mudança de cor e estabilidade após vários ciclos electroquímicos.

A eficiência de coloração ( $CE$ ) é definida pela variação da densidade ótica (medida ao comprimento de onda de absorção máxima) por fluxo de densidade de carga, aquando da aplicação de uma diferença de potencial, conforme descrito pela equação seguinte:<sup>23</sup>

$$CE(\eta) = \frac{\Delta OD}{Q} \quad (5)$$

onde  $\Delta OD$  é a variação da densidade ótica (medida em absorbância ou transmitância) e  $Q$  corresponde à densidade de carga necessária para induzir a mudança de cor do filme electrocrómico ( $C\text{ cm}^{-2}$ ).

O contraste óptico ou taxa de contraste ( $CR$ ) mede o grau de variação ótica e pode ser expresso através da variação da transmitância ( $\Delta\%T$ ) ou refletância ( $\Delta\%R$ ) a um determinado comprimento de onda de radiação, podendo ser expresso por:<sup>23</sup>

$$CR = \left(\frac{T_b}{T_c}\right) \text{ ou } \left(\frac{R_0}{R_x}\right) \quad (6)$$

onde  $T_b$  é a intensidade da luz transmitida pelo material EC no estado branqueado,  $T_c$  é a transmitância no estado colorido,  $R_0$  é a intensidade da luz refletida no estado branqueado (ou por um substrato branco de referência) e  $R_x$  é a refletância no estado colorido.

As coordenadas de cor são tipicamente definidas através do espaço de cores CIELAB ou  $L^*a^*b^*$  (Figura 2).<sup>24</sup> Este espaço de cores consiste num sistema tridimensional com as coordenadas  $L^*a^*b^*$ . A coordenada  $L^*$  permite avaliar a intensidade da cor e varia entre 0 (preto – mais escuro) e 100 (branco – mais claro). Por outro lado, as coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  expressam a tonalidade (tom da cor) e a cromaticidade (saturação da cor). O eixo correspondente à coordenada  $a^*$  indica uma variação entre verde ( $-a^*$ ) e vermelho ( $+a^*$ ), enquanto o eixo correspondente à coordenada  $b^*$  está associado a uma variação entre azul ( $-b^*$ ) e amarelo ( $+b^*$ ).

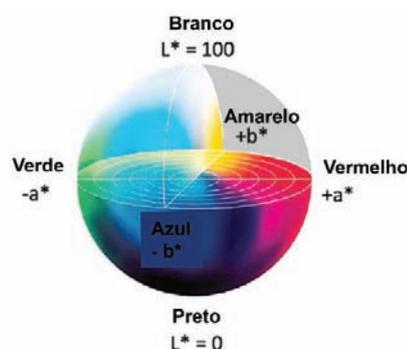


Figura 2 - Espaço de cor  $L^*a^*b^*$  usado para análise colorimétrica.

A diferença de cor total ( $\Delta E$ ) entre duas amostras pode ser determinada através da equação seguinte:<sup>23</sup>

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (7)$$

onde  $\Delta L^* = L^*_{amostra1} - L^*_{amostra2}$ ,  $\Delta a^* = a^*_{amostra1} - a^*_{amostra2}$  e  $\Delta b^* = b^*_{amostra1} - b^*_{amostra2}$ , sendo a amostra 1 a de referência que não sofreu aplicação de potencial, e a amostra 2 a que está em estudo.

O tempo de mudança de cor, por vezes também designado por tempo de resposta, expressa o tempo necessário para que o material mude de cor entre dois estados

electrocromicos diferentes. Este tempo depende de vários parâmetros, tais como a condutividade elétrica do eletrólito e o potencial aplicado. Geralmente é calculado considerando 90 % do valor de variação da absorbância (ou transmitância) total, uma vez que tipicamente as reações de oxidação-redução ocorrem com grande extensão logo no início do pulso (devido ao movimento rápido das cargas e dos iões para equilibrarem essas mesmas cargas assim que o campo elétrico é estabelecido), sendo o olho humano praticamente insensível a mudanças de cor subtis.<sup>25</sup>

Finalmente, a estabilidade do dispositivo é avaliada medindo a eficiência da coloração após vários ciclos eletroquímicos.<sup>26</sup> De um modo geral, os processos de degradação envolvem processos de oxidação-redução irreversíveis a potenciais elevados, interferência de reações de oxidação-redução da água e do oxigénio, degradação dos materiais de eléctrodo e evaporação do eletrólito.

Assim, é desejável encontrar sistemas electrocromicos com grande estabilidade a longo prazo, eficiência de coloração e contraste ótico/variação da densidade ótica elevados e tempo de resposta curto a um baixo valor de potencial. Dependendo da aplicação desejada, algumas variáveis podem assumir mais importância do que outras. Por exemplo, um tempo de resposta curto é essencial no desenvolvimento de sensores, mas pode ser menos relevante para aplicações relacionadas com a camuflagem eletrónica.

#### 4. Supercondensadores carregados termicamente (TCSCs)

Os supercondensadores carregados termicamente (TCSCs, do inglês “*thermally-chargeable supercapacitors*”) são uma nova família de sistemas que permitem recolher energia térmica dissipada e convertê-la em energia elétrica, à semelhança dos dispositivos termoelétricos, com a vantagem de armazenarem a energia elétrica produzida. Fisicamente, a conversão de energia térmica em energia elétrica nestes sistemas é baseada no efeito de Soret, que se caracteriza pela difusão de portadores de carga iónica (aniões e catiões presentes no eletrólito) em direção à superfície dos eléctrodos, induzida por um gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ) aplicado entre os eléctrodos – Figura 3.<sup>8,27,28</sup> Quando é aplicado um  $\Delta T$  ao TCSC, os iões do eletrólito (tipicamente os catiões, devido à sua maior mobilidade) difundem-se na direção do eléctrodo que se encontra a menor temperatura, e acumulam-se na sua superfície, originando um potencial elétrico.<sup>8,28</sup>

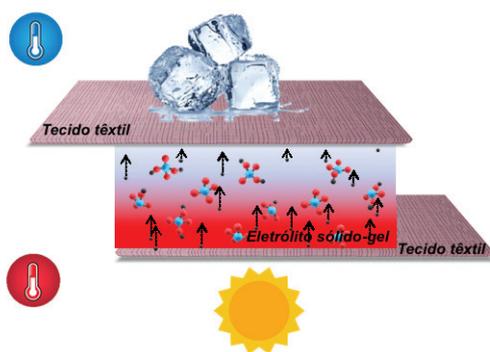


Figura 3 – Representação de um TCSC aquando da aplicação de um  $\Delta T$ : movimento dos iões presentes no eletrólito, no sentido do eléctrodo quente para o eléctrodo frio.

O desempenho de um TCSC é avaliado através da conversão de energia térmica em elétrica, nomeadamente pelo coeficiente de Soret ( $\alpha_i$ ) dado pela expressão seguinte:<sup>29</sup>

$$V_{\text{termo}} = \alpha_i \Delta T \quad (8)$$

onde  $V_{\text{termo}}$  é o valor máximo de potencial gerado ao fim de um determinado período de tempo devido à aplicação de um gradiente de temperatura.

De notar que o valor típico do efeito de Soret é da ordem dos mV, ou seja, pelo menos uma ordem de grandeza superior ao dos dispositivos termoelétricos (centenas de  $\mu V$ ). A eficiência de um TCSC pode ser avaliada pela sua figura de mérito (ZTi) dada por:<sup>29</sup>

$$ZT_i = \sigma_i \alpha_i^2 \frac{T}{k} \quad (9)$$

onde  $\sigma_i$  é a condutividade iónica do eletrólito ( $S m^{-1}$ ),  $\kappa$  é a condutividade térmica do eletrólito ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

Por sua vez, a carga armazenada ( $Q_{\text{armazenada}}$ ) no TCSC é calculada através de:<sup>29</sup>

$$Q_{\text{armazenada}} = C_X V_{\text{termo}} = C_X \alpha_i \Delta T \quad (10)$$

É ainda possível calcular a energia armazenada num TCSC ( $E_{\text{armazenada}}$ ), usando a eq. 1, onde o valor do potencial de trabalho é substituído pelo potencial máximo atingido ( $V_{\text{termo}}$ ) para uma dada temperatura:<sup>29</sup>

$$E_{ch} = \frac{Q_{ch}^2}{2C_X} = \frac{1}{2} C_X V_{\text{termo}}^2 \quad (11)$$

Esta tecnologia tem potencial para alimentar sensores flexíveis e de baixo consumo integrados em roupas ou em acessórios de moda.

#### 5. Desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia flexíveis

A investigação em SCs para aplicação nas áreas da Indústria Têxtil e do Vestuário encontra-se em expansão. O Laboratório Associado para a Química Verde, LAQV-REQUIMTE, e o Instituto de Física dos Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto, IFIMUP, ambos localizados na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, têm vindo a desenvolver sistemas de armazenamento de energia em substratos têxteis e flexíveis (plástico, papel), Figura 4, tendo já sido distinguidos com diversos prémios e projetos multidisciplinares de I&DT (*SmartText4EStore – Smart Textiles for Energy Storage: From New Scalable Fabrication Processes to Wearable Supercapacitor Clothing* (PTDC/CTM-TEX/31271/2017)) e *BoostEnergy4Tex – All-In-One Energy Harvesting & Storage Smart Textiles: Boosting the New Generation of Safe and Sustainable Self-Powered Wearable Electronics* (PTDC/CTM-TEX/4126/2021) que envolvem parcerias com empresas e centros tecnológicos nacionais.<sup>8,30-34</sup> Por exemplo, Costa e co-autores fabricaram SCs têxteis flexíveis por processos escaláveis onde estudaram a influência da área dos dispositivos no

respetivo desempenho eletroquímico.<sup>33</sup> Para tal, usaram tecidos de algodão funcionalizados com nanotubos de carbono de múltipla parede (MWCNTs, grau industrial) com diferentes áreas ativas (2–8 cm<sup>2</sup>) como elétrodos, preparados por um método de tingimento por impregnação (*dip-pad-dry*), e um polímero sólido-gel de álcool polivinílico dopado com ácido ortofosfórico (PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) como eletrólito. O dispositivo com maior área apresentou o valor de densidade de energia mais elevado (6,30 W h kg<sup>-1</sup>), enquanto o melhor resultado de densidade de potência foi obtido para o dispositivo de menores dimensões (2,72 kW kg<sup>-1</sup>). Um sensor de temperatura e humidade foi alimentado durante 47 min por dois SCs têxteis (14 cm<sup>2</sup> de área total) conectados em série (Figura 4A).



Figura 4 - (A) SC têxtil (1,5 x 4,0 cm<sup>2</sup>) a alimentar um sensor digital de temperatura e humidade; (B) SC fluorescente (2,5 x 1,0 cm<sup>2</sup>) exposta a uma luz UV, a alimentar um LED vermelho (com potencial de operação de 1,8 V); (C) TCSC planar preparado em PET. Adaptado das refs. 31,33 e 34 com a permissão de Springer, Elsevier e American Chemical Society, respectivamente.

Teixeira *et al.* fabricaram um dispositivo têxtil inteligente multifuncional, com alteração das propriedades óticas e com capacidade de armazenamento de energia.<sup>31</sup> Para tal, usaram um novo eletrólito sólido-gel preparado com PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e um pigmento fluorescente de ZnS dopado com manganês(II) e, como elétrodos, tecidos de algodão funcionalizados com MWCNTs (grau industrial). O SC apresentou um aumento no desempenho de armazenamento de energia, quando comparado com um dispositivo similar contruído apenas com PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: aumento de 20 % no potencial de trabalho (1,64 V vs. 1,37 V), 48 % na densidade de energia (1,63 W h kg<sup>-1</sup> vs. 1,10 W h kg<sup>-1</sup>) e 74 % na densidade de potência (641,6 W kg<sup>-1</sup> vs. 369,2 W kg<sup>-1</sup>). O dispositivo apresentou ainda uma excelente estabilidade cíclica (100 %) após 8000 ciclos de carga e descarga. Relativamente às propriedades óticas, o SC apresentou uma fluorescência amarela/laranja intensa sob luz UV (Figure 4B), demonstrando versatilidade para ser utilizado em ambientes escuros/nocturnos (por exemplo, vestuário eletrónico refletor/de segurança).

No caso dos SCs com propriedades electrocrómicas, estão a ser desenvolvidos novos ECSCs utilizando substratos têxteis funcionalizados com polímeros condutores e nanomateriais de carbono e eletrólitos sólido-gel, uma vez que estes possuem maior condutividade iónica, flexibilidade e permitem atingir janelas de potencial mais amplas. Na Figura 5 é apresentado um ECSC têxtil desenvolvido que muda eficientemente de cor entre azul-claro e azul-escuro aquando da aplicação de janelas de potencial superiores a -1,0/1,0 V, apresentando simultaneamente capacidade de armazenamento de energia, com uma capacitância de 5,07 F g<sup>-1</sup>, uma densidade de energia de 1,72 W h kg<sup>-1</sup> e uma densidade de potência de 326,63 W kg<sup>-1</sup>.

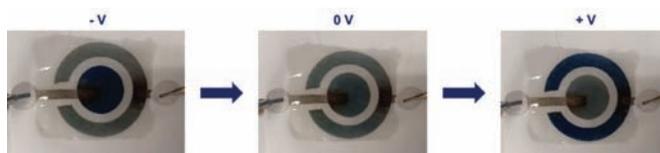


Figura 5 - Propriedades electrocrómicas de um ECSC têxtil desenvolvido.

Por fim, na área dos SCs carregados termicamente (TCSCs), Pires *et al.* prepararam um dispositivo flexível usando tereftalato de polietileno (PET) como substrato.<sup>34</sup> CNTs foram depositados em PET, por fotolitografia, com um padrão interdigitado e PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foi usado como eletrólito. O dispositivo apresentou um coeficiente de Soret de 2,35 mV K<sup>-1</sup>, atingindo um potencial gerado máximo de 45 mV para  $\Delta T = 20$  K. Em termos de desempenho eletroquímico, o dispositivo comportou-se como um EDLC, atingindo uma densidade de energia de 1,05 mW h cm<sup>-3</sup> a uma densidade de potência de 1,21 W cm<sup>-3</sup>.

**Financiamento:** Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT)/MCTES o financiamento concedido no âmbito do projeto PTDC/CTM-TEX/4126/2021.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem aos projetos UIDB/50006/2020, UIDP/50006/2020, LA/P/0008/2020, UIDB/04968/2020 e UIDP/04968/2020 financiados pela FCT/MCTES. JST e GPQ agradecem à FCT pelas suas bolsas de doutoramento (SFRH/BD/145513/2019 e UI/BD/151274/2021, respetivamente). MSN agradece à FCT pelo contrato de trabalho através do projeto PTDC/CTM-TEX/4126/2021. CRP agradece à FCT pelo financiamento através do Programa de Estímulo ao Emprego Científico Individual (Ref. 2021.04120.CEECIND/CP1662/CT0008). Um agradecimento também ao programa FET-Open do Horizonte 2020 da União Europeia pelo financiamento concedido ao projeto WiPTherm, conforme acordo de concessão n.º 863307 (link: <https://wiptherm.eu>) e pelo financiamento de RSC e ALP.

## Referências

- [1] D. P. Dubal, N. R. Chodankar, D. H. Kim and P. Gomez-Romero, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 2065-2129.
- [2] G. Chen, Y. Li, M. Bick and J. Chen, *Chem. Rev.*, 2020, 120, 3668-3720.
- [3] K. Keum, J. W. Kim, S. Y. Hong, J. G. Son, S. Lee and J. S. Ha, *Adv. Mater.*, 2020, 32, 2002180.
- [4] M. R. Benzigar, V. D. B. C. Dasireddy, X. Guan, T. Wu and G. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30, 2002993.
- [5] A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner and M. F. Mousavi, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48, 1272-1341.
- [6] A. K. Yetisen, H. Qu, A. Manbachi, H. Butt, M. R. Dokmeci, J. P. Hinestroza, M. Skorobogatiy, A. Khademhosseini and S. H. Yun, *ACS Nano*, 2016, 10, 3042-3068.
- [7] M. Syduzzaman, A. Hassan, H. R. Anik, M. Akter and M. R. Islam, *ChemNanoMat*, 2023, 9, 0-3.
- [8] J. S. Teixeira, R. S. Costa, A. L. Pires, A. M. Pereira and C. Pereira, *Dalt. Trans.*, 2021, 50, 9983-10013.
- [9] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood and E. E. Kwon, *Nano Energy*, 2018, 52, 441-473.
- [10] K. Jost, G. Dion and Y. Gogotsi, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 10776-10787.
- [11] R. Kötz and M. Carlen, *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 2483-2498.
- [12] H. Wang, H. Yi, X. Chen and X. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 3223-3230.
- [13] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, 2020, 19, 1151-1163.
- [14] L. Lin, H. Ning, S. Song, C. Xu and N. Hu, *Compos. Sci. Technol.*, 2020, 192, 108102.
- [15] X. Zhang, C. Jiang, J. Liang and W. Wu, *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 8099-8128.
- [16] P. Xie, W. Yuan, X. Liu, Y. Peng, Y. Yin, Y. Li and Z. Wu, *Energy Storage Mater.*, 2021, 36, 56-76.
- [17] J. Han, J. Y. Lee, J. Lee and J. S. Yeo, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1-9.
- [18] E. Lust, A. Jänes and M. Arulepp, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 562, 33-42.
- [19] C.-F. Liu, Y. Liu, T. Yi and C. Hu, *Carbon N. Y.*, 2019, 145, 529-548.
- [20] J. M. Lee, M. E. Briggs, C. Hu and A. I. Cooper, *Nano Energy*, 2018, 46, 277-289.
- [21] D. P. Dubal, N. R. Chodankar, D.-H. Kim and P. Gomez-Romero, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 2065-2129.
- [22] Z. Wu, L. Li, J. Yan and X. Zhang, *Adv. Sci.*, 2017, 4, 1600382.
- [23] X. Li, K. Perera, J. He, A. Gumyusenge and J. Mei, *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, 12761-12789.
- [24] T. V. Pinto, P. Costa, C. M. Sousa, C. A. D. Sousa, C. Pereira, C. J. S. M. Silva, M. F. R. Pereira, P. J. Coelho and C. Freire, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 28935-28945.
- [25] M. Nunes, M. Araújo, J. Fonseca, C. Moura, R. Hillman and C. Freire, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 14231-14243.
- [26] C. M. Amb, A. L. Dyer and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 397-415.
- [27] W. Liu, X. Qian, C.-G. Han, Q. Li and G. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 2021, 118, 020501.
- [28] V. Kumar, S. Park, K. Parida, V. Bhavanasi and P. S. Lee, *Mater. Today Energy*, 2017, 4, 41-57.
- [29] D. Zhao, H. Wang, Z. U. Khan, J. C. Chen, R. Gabrielson, M. P. Jonsson, M. Berggren and X. Crispin, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1450-1457.
- [30] R. S. Costa, O. S. G. P. Soares, R. Vilarinho, J. A. Moreira, M. F. R. Pereira, A. Pereira and C. Pereira, *Carbon Trends*, 2021, 5, 100137.
- [31] J. S. Teixeira, A. M. Pereira and C. Pereira, *Chem. Eng. J.*, 2021, 426, 131274.
- [32] C. Pereira, R. S. Costa, L. Lopes, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, P. B. Tavares, C. Freire and A. M. Pereira, *Nanoscale*, 2018, 10, 12820-12840.
- [33] R. S. Costa, A. Guedes, A. M. Pereira and C. Pereira, *J. Mater. Sci.*, 2020, 55, 10121-10141.
- [34] A. L. Pires, R. S. Costa, C. Pereira and A. M. Pereira, *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, 3, 696-703.



Joana S. Teixeira, é uma estudante do Programa Doutoral em Química Sustentável, sendo o seu projeto de doutoramento compartilhado entre o Laboratório Associado para a Química Verde LAQV-REQUIMTE no Departamento de Química e Bioquímica, e o IFIMUP – Instituto de Física para Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica no Departamento de Física e Astronomia, ambos na Faculdade de Ciências da Universidade de Porto. Obteve ainda a sua Licenciatura e Mestrado em Química, na mesma instituição. A sua investigação está focada na produção de novos dispositivos flexíveis multifuncionais para colheita e armazenamento de energia, através da preparação e caracterização de nanomateriais híbridos à base de carbono e de polieletrólitos de estado sólido.



Gabriela P. Queirós, é uma estudante no Programa Doutoral em Química Sustentável na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP), desenvolvendo o seu projeto no Laboratório Associado LAQV-REQUIMTE e no IFIMUP, ambos na Faculdade de Ciências da Universidade de Porto. Em 2016 obteve a sua Licenciatura em Química e em 2018 concluiu o Mestrado em Química na mesma instituição. O seu trabalho de investigação é focado no desenvolvimento de têxteis funcionais e produção de novos dispositivos autoalimentados vestíveis baseados em nanomateriais híbridos e eletrólitos poliméricos.



Rui S. Costa, é mestre em Engenharia Física pela Universidade do Porto desde 2016. Obteve o grau de doutor em Física no programa doutoral MAP-fis na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, em 2021. É atualmente investigador no Instituto de Física dos Materiais

Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto (IFIMUP) trabalhando no desenvolvimento de (nano)materiais e sistemas/dispositivos de produção/conversão/armazenamento de energia em diversos tipos de substratos flexíveis (têxteis, plásticos).



André M. Pereira, é Professor Auxiliar na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto no Departamento de Física e Astronomia e recebeu o seu Ph.D. em Física pela Faculdade de Ciências da Universidade de Porto em 2010. Desde 2015 tem desenvolvido investigação com

foco na inovação de dispositivos de energia flexíveis e versáteis, particularmente no campo da colheita de energia, armazenamento ou transferência de energia. Além disso, continua a trabalhar em magnetismo e física quântica, particularmente em materiais com forte correlação entre spin e rede, nanopartículas magnéticas, materiais magnetostriativos e, mais recentemente, em sistemas topológicos na área de física quântica.



Ana L. Pires, é licenciada em Engenharia de Materiais pela Universidade de Aveiro, em 2012. Obteve o seu doutoramento em Física em 2019 no Instituto de Física dos Materiais Avançados, Nanotecnologia e Fotónica da Universidade do Porto (IFIMUP-FCUP). Atualmente

é investigadora da Universidade do Porto sendo o seu trabalho centrado em materiais funcionais e dispositivos flexíveis para aplicação energética.



Clara R. Pereira, é Investigadora Auxiliar no Laboratório Associado LAQV-REQUIMTE, no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Porto, desde 2013. Recebeu seu Ph.D. em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade

de Porto em 2011. As suas áreas de investigação incluem a preparação e caracterização de nanomateriais híbridos, bem como a sua aplicação em dispositivos têxteis funcionais e inteligentes, armazenamento de energia eletroquímica, colheita de energia térmica, proteção contra radiação, fotocromismo, termocromismo e catálise eco-sustentável.



Marta S. Nunes, é atualmente investigadora no Laboratório Associado LAQV-REQUIMTE, no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Porto. Obteve o seu doutoramento em Química Sustentável pela Faculdade de Ciências da

Universidade de Porto e Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa em 2016. As suas áreas de investigação incluem a preparação e caracterização de (nano)materiais híbridos e a sua aplicação em dispositivos electrocrómicos, como eletro- ou fotocatalisadores em reações de conversão de energia e catálise eco-sustentável, e em dispositivos têxteis funcionais e inteligentes para armazenamento de energia eletroquímica.