

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Neuma das Mercês Pereira

**PREPARAÇÃO E ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS COM GRAFENOS PARA
APLICAÇÃO EM ARMAZENAGEM ELETROQUÍMICA DE ENERGIA**

Belo Horizonte

2018

UFMG/ICEx/DQ. 1304^a

T. 591^a

Neuma das Mercês Pereira

**PREPARAÇÃO E ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS COM GRAFENOS PARA
APLICAÇÃO EM ARMAZENAGEM ELETROQUÍMICA DE ENERGIA**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências-Química.

Belo Horizonte

2018

Ficha Catalográfica

P436p
2018
T
Pereira, Neuma das Mercês
Preparação e estudo de nanocompósitos com grafenos para aplicação em armazenagem eletroquímica de energia [manuscrito] / Neuma das Mercês Pereira. 2018.
[xiv], 115 f. : il.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.
Coorientador: Luciano Andrey Montoro.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Eletroquímica - Teses
3. Grafeno - Teses 4. Eletrólitos - Teses 5.
Nanotecnologia - Teses 6. Capacitores - Teses I.
Silva, Glaura Goulart, Orientadora II. Montoro,
Luciano Andrey, Coorientador III. Título.

CDU 043

**"Preparação e Estudo de Nanocompósitos com Grafenos para Aplicação em
Armazenagem Eletroquímica de Energia"**

Neuma das Mercês Pereira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG


Prof. Bruno Araújo Cautiero Horta
UFRJ


Prof. Sergio Humberto Domingues
Universidade Presbiteriana Mackenzie


Prof. Marco Antonio Schiavon
UFSJ


Prof. Tullio Matencio
UFMG


Prof. Anderson Dias
UFMG

Belo Horizonte, 28 de setembro de 2018.

Dedico esta tese aos meus pais Maria e Sebastião,
e aos meus irmãos Nara e Nilo.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por tudo!

Aos meus pais Maria e Sebastião, pela vida, pelos ensinamentos, incentivo, apoio e compreensão. Aos meus irmãos Nara e Nilo, pelas risadas, companhia e trocas, vocês fazem diferença. Amo vocês.

A Prof.^a Glaura, pela orientação e confiança deste trabalho, por acreditar e não desistir de mim, sempre com muita competência, segurança e objetividade. Agradeço imensamente por essa oportunidade, saiba que cresci muito profissionalmente e pessoalmente. Te admiro como profissional e mulher, e espero um dia poder retribuir por tudo. Obrigada!

Agradeço às agências de fomento: CAPES, Fapemig, Rede Mineira de Química, à Alpargatas e ao CTNano pelo apoio financeiro.

Ao Dr. João Paulo Trigueiro, pela amizade e pela co-orientação neste trabalho. Obrigada de coração pela ajuda e pelos ensinamentos, sem você não teria realizado este trabalho, você é uma pessoa iluminada!

Agradeço ao Prof.^o Luciano Montoro, pela co-orientação e pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

Aos membros da pré-banca pelas sugestões que muito enriqueceram este trabalho.

Ao Departamento de Química, ao CTNano e ao Centro de Microscopia da UFMG pelo suporte para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial agradeço ao MSc. Douglas R. Miquita, obrigada pelo profissionalismo e pela alta qualidade dos trabalhos realizados.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFMG pelo apoio e atenção, em especial ao Seu Luís e a todos os profissionais da Secretária de Pós-Graduação em Química da UFMG.

À Ingrid, Medeiros e Vinícius pela agradável convivência, pela amizade construída, pela companhia e pelas risadas. Vocês tornaram meu caminho mais fácil!

À Ana Paula Pereira e à Sandra, pela amizade, ajuda, e discussões sobre os capacitores.

À Brícia, Fabiana e Iara pela convivência esses anos.

Aos amigos que o DQ me deu: Luiz Fernando, Lucineia Pereira (*in memoriam*) e Clinascia.

Gostaria de agradecer todos os colegas dos labs 217 e 133 pela convivência: Izabella, Ana Luiza Silvestre, Taiza, Ju, Magno, Camila, Mayara, Paulo, Luiza, Glenda, Giulia, Garbas, Felipe Queiroz, Hélio, Milene, Sthéfany e Marcus. Ao Éder e ao Jesus.

Aos amigos: Gabi, Sandro, Fabiana, Saimon, Thithi, Gu, Rosa, Ana Luísa, Nati, Flávia e Maíra. Vocês são muito especiais!

Resumo

Este trabalho de doutorado aborda o estudo de nanomateriais de carbono e líquidos iônicos, visando a elaboração de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (supercapacitores) com propriedades eletroquímicas melhoradas, como molhabilidade, compatibilidade eletrólito/eletrodo, capacitância e densidades de energia e potência. Desenvolver eletrodos de nanomateriais de carbono que forneçam características desejáveis de condutividade e porosidade, permitindo o fácil acesso dos íons de eletrólitos à superfície dos mesmos, é um desafio a ser superado em supercapacitores, especialmente no caso dos sistemas com eletrólitos líquidos iônicos (LI) que são constituídos por íons volumosos. Em uma primeira etapa, foi realizado o estudo da síntese do óxido de grafite (GrO) e óxido de grafeno (GO) via micro-ondas, com o objetivo de obter os nanomateriais de carbono a serem utilizados no desenvolvimento dos trabalhos posteriores com a otimização do processo de síntese dos mesmos. Na segunda etapa deste trabalho, foi realizado o estudo da incorporação do óxido de grafeno (GO) em diferentes líquidos iônicos, visando a construção de um eletrólito compósito que proporcionasse maior compatibilidade do eletrólito com o eletrodo de grafeno. Dentre os LIs estudados, o trietilsulfônio bis(trifluorometilsulfonyl)imida ($[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$) mostrou valores superiores de condutividade e estabilidade eletroquímica. Supercapacitores baseados no LI puro e no LI-GO 0,1% em massa tendo como eletrodo o óxido de grafeno reduzido (rGO) foram investigados. O supercapacitor rGO/ $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$ /rGO mostrou um valor de capacitância de $95,8 \text{ F g}^{-1}$, enquanto o supercapacitor rGO/ $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$ -GO/rGO exibiu uma capacitância de $125,3 \text{ F g}^{-1}$, ambos caracterizados por voltametria cíclica, com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} trabalhando em uma faixa de 2,5 V, o que demonstra um aumento de 31% em capacitância devido à presença de GO no LI. As imagens de MEV indicaram que o eletrólito compósito LI-GO aumenta a compatibilidade do líquido iônico com o eletrodo rGO, favorecendo a acessibilidade dos íons do eletrólito à superfície do eletrodo.

Na terceira etapa do trabalho propôs-se a síntese de compósitos de rGO com líquido iônico incorporado em sua superfície para aplicação como eletrodos em supercapacitores. Foram sintetizados materiais utilizando a expansão térmica via micro-ondas em etapa única, e a redução química utilizando a hidrazina como agente redutor. As propriedades térmicas, morfológicas e eletroquímicas desses materiais foram

estudadas buscando-se estabelecer correlações de estrutura-propriedade. Dentre os materiais sintetizados via expansão térmica, o supercapacitor à base do rGO/LI-150 mostrou um valor de capacitância de $13,7 \text{ F g}^{-1}$, sendo este valor superior aos demais materiais, enquanto o material sintetizado via redução química, rGO/LI, mostrou uma capacitância de 70 F g^{-1} , sendo ambos caracterizados por VC com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} trabalhando em uma faixa de $3,0 \text{ V}$.

Portanto, os nanomateriais de carbono desenvolvidos neste trabalho e os supercapacitores construídos apresentaram bons resultados de propriedades eletroquímicas, e podem ser candidatos para a preparação de supercapacitores eletroquímicos.

Palavras chaves: supercapacitores, eletrólito compósito, nanomateriais de carbono, óxido de grafeno reduzido, líquidos iônicos.

Abstract

In this work, the study of carbon nanomaterials and ionic liquids was conducted aiming the production of electrochemical double electric layer capacitors (supercapacitors) with improved electrochemical properties such as wettability, electrolyte /electrode compatibility, capacitance, and energy and power densities. The development of carbon nanomaterials electrodes that provide desirable conductivity and porosity characteristics, which guarantees an easy access of electrolyte ions to their surface, is a challenge to be overcome in supercapacitors. This challenge is especially relevant in systems with ionic liquid (IL) based electrolytes due to the large volume of ions. In a first stage, the study of the synthesis of graphite oxide (GrO) and graphene oxide (GO) by microwave was carried out with the objective of obtaining the carbon nanomaterials to be used in the development of the later works with the optimization of the process of their synthesis. In the second stage, the study of graphene oxide (GO) incorporation in different ILs was carried out, aiming the construction of a composite electrolyte that would provide greater compatibility of the electrolyte with the graphene electrode. Among the ILs studied, triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([SET₃][TFSI]) showed higher conductivity values and enhanced electrochemical stability. Supercapacitors based on pure ILs and 0.1 wt% ILs-GO were investigated with reduced graphene oxide (rGO) as electrode. The supercapacitor rGO/[SET₃][TFSI]/rGO showed a capacitance of 95.8 F g⁻¹, while a capacitance of 125.3 F g⁻¹ was obtained for the supercapacitor rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO, both characterized by cyclic voltammetry (CV) with 5 mV.s⁻¹ scan rate performing at a 2.5 V. These results show 31% capacitance increasing due to the GO presence in ILs. SEM images indicated that the ILs-GO composite electrolyte increases the IL compatibility with the rGO electrode, favoring the electrolyte ions accessibility to the electrode surface.

In the third stage of this work, it was proposed the synthesis of rGO composites with ionic liquid incorporated onto its surface for application as electrodes for supercapacitors. The materials were synthesized using a single stage microwave thermal expansion and a chemical reduction using hydrazine as the reducing agent. The thermal, morphological and electrochemical properties of these materials were studied in order to establish structure-property correlations. Among the materials synthesized by thermal expansion, the supercapacitor based on RGO/IL-150 showed 13.7 F g⁻¹ capacitance

value. This value is higher than the other materials, while the material synthesized via chemical reduction, IL, showed a capacitance of 70 F g^{-1} , both being characterized by CV with 5 mV s^{-1} scan rate performing in 3.0 V .

Therefore, the carbon nanomaterials developed in this work and the constructed supercapacitors showed good electrochemical properties, which highlights its potential application for electrochemical supercapacitors preparation.

Keywords: supercapacitors, composite electrolyte, carbon nanomaterials, reduced graphene oxide, ionic liquids.

Lista de figuras

Figura 1-1: Principais classes de cátions de líquidos iônicos.....	7
Figura 1-2: Estrutura química dos ânions dos líquidos iônicos estudados neste trabalho, tetraflourborato (BF ₄), bis(trifluorometilsulfonil)imida (TFSI), bis(floursulfonil)imida (FSI).....	7
Figura 1-3: Materiais alótropos do carbono. Adaptada de [53].....	10
Figura 1-4: Estrutura em camadas da grafite mostrando os átomos de carbono hibridizados sp ² firmemente ligados em anéis hexagonais [70].....	12
Figura 1-5: Representação esquemática de uma nanofolha de grafeno [76].	13
Figura 1-6: Representação esquemática de uma nanofolha de óxido de grafeno [103].	15
Figura 1-7: Etapas de síntese de nanofolhas GO e rGO pelo método químico a partir do grafite. Figura adaptada de Goh e colaboradores [113].....	16
Figura 1-8: Diagrama de Ragone. Figura adaptada de [131] e [137].	20
Figura 2-1: Procedimento de preparo de eletrodos por gotejamento em substrato de aço inox.	26
Figura 2-2: Procedimento de preparo de eletrodos rGO/LI.....	26
Figura 2-3: Desenho esquemático do capacitor rGO preparado na configuração <i>stacking</i>	27
Figura 2-4: Desenho esquemático do capacitor rGO/LI preparado na configuração <i>stacking</i>	28
Figura 2-5: Esquema das montagens experimentais para as medidas eletroquímicas de voltametria de varredura linear.	31
Figura 3-1: Curvas TG/DTG para as amostras de óxido de grafite. GrO 1 (a), GrO 2 (b), GrO 3 (c), GrO 4 (d) e GrO 5 (e). Atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de gás de 25 mL/min.	35
Figura 3-2: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanofolhas de óxido de grafeno (Amostra 5).	36
Figura 3-3: Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras de grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.	37
Figura 3-4: Espectros de IV das amostras de nanomateriais de carbono.	38
Figura 3-5: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanofolhas de grafeno: (a) e (b) óxido de grafeno; (c) e (d) óxido de grafeno reduzido.	40

Figura 3-6: Imagens de microscopia de força atômica com respectivo perfil de altura das amostras de (a) óxido de grafeno e (b) óxido de grafeno reduzido.	41
Figura 3-7: Difrátogramas de raios X de pó das amostras de (a) grafite (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido.....	42
Figura 3-8: Espectro de espalhamento Raman para o grafite (a), óxido de grafeno (b) e óxido de grafeno reduzido (c).....	44
Figura 3-9: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do eletrodo rGO preparados sobre substrato de aço inox: (a) Imagem da superfície do filme e (b) do perfil do filme. Imagens de um eletrodo rGO, depois de ser molhado com LI-GO, depositado em substrato de aço inoxidável: (c) Imagem da superfície do filme e (d) da vista em corte.	46
Figura 3-10: Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras óxido de grafite e para o LI [BM ₂ I][TFSI].....	47
Figura 3-11: Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras de rGO/LI.	48
Figura 3-12: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do compósito rGO/LI-150.	50
Figura 3-13: Espectros Raman das amostras rGO/LI-150 em dois pontos (a) e rGO/LI (b).	50
Figura 3-14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos (a) rGO/LI-60, (b) rGO/LI-90, (c) rGO/LI-120, (d) rGO/LI-150 e (e) rGO/LI.....	52
Figura 4-1: Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras de líquidos iônicos. (c) e (d) Ampliação das curvas TG (0 - 450 °C) e DTG (25 - 150 °C) respectivamente.	56
Figura 4-2: Voltamogramas de varredura linear para as amostras de líquidos iônicos. Região de densidade decorrente de -2,5 a 2,5 mA cm ⁻² (a). Ampliação da região de densidade de corrente de -0,6 a 0,6 mA cm ⁻² (b).....	58
Figura 4-3: (a) Diagrama de Nyquist do líquido iônico [MBI][FSI] no intervalo de temperatura de 25 a 105 °C. (b) Região de alta frequência do diagrama mostrado em (a).	59
Figura 4-4: Diagrama de Arrhenius para os líquidos iônicos [M ₂ PI][TFSI], [EMI][BF ₄], [MBI][FSI] e [SET ₃][TFSI].....	61
Figura 4-5: Estrutura e fotografia das dispersões de 1,0% de óxido de grafeno nos LIs (i) [SET ₃][TFSI], (ii) [EMI][BF ₄], (iii) [M ₂ PI][TFSI] e (iv) [MBI][FSI].	63
Figura 4-6: Voltamogramas de varredura linear para as amostras de líquidos iônicos incorporados com 1,0% em massa de GO. Região de densidade decorrente de -2,5 a 2,5	

mA cm ⁻² (a). Ampliação da região de densidade de corrente de -0,6 a 0,6 mA cm ⁻² (b).	64
Figura 4-7: (a) Diagrama de Nyquist para o líquido iônico [SET ₃][TFSI]-GO 1,0% no intervalo de temperatura de 25 a 105 °C. (b) Região de alta frequência do diagrama mostrado em (a).	66
Figura 4-8: Diagrama de Arrhenius para as dispersões de 1,0% de óxido de grafeno nos líquidos iônicos [M ₂ PI][TFSI], [EMI][BF ₄], [MBI][FSI] e [SET ₃][TFSI].	67
Figura 4-9: Fotografia das dispersões de óxido de grafeno no [SET ₃][TFSI]. (A) [SET ₃][TFSI], (B) [SET ₃][TFSI]-GO 0,1%, (C) [SET ₃][TFSI]-GO 0,5%, (D) [SET ₃][TFSI]-GO 1,0% e (E) [SET ₃][TFSI]-GO 3,0%.	68
Figura 4-10: Voltamogramas de varredura linear para as diferentes porcentagens de GO no LI [SET ₃][TFSI]. Região de densidade decorrente de -2,5 a 2,5 mA cm ⁻² (a). Ampliação da região de densidade de corrente de -0,6 a 0,6 mA cm ⁻² (b).....	69
Figura 4-11: (a) Diagrama de Nyquist para o líquido iônico [SET ₃][TFSI]/GO 0,1% no intervalo de temperatura de 25 a 105 °C. (b) Região de alta frequência do diagrama mostrado em (a).	70
Figura 4-12: Diagrama de Arrhenius para os eletrólitos compósitos [SET ₃][TFSI], [SET ₃][TFSI]-GO 0,1%, [SET ₃][TFSI]-GO 0,5%, [SET ₃][TFSI]-GO 1,0% e [SET ₃][TFSI]-GO 3,0%.	71
Figura 4-13: (a) Medidas de viscosidade para os eletrólitos compostos [SET ₃][TFSI], [SET ₃][TFSI]-GO 0,1%, [SET ₃][TFSI]-GO 0,5%, [SET ₃][TFSI]-GO 1,0% e [SET ₃][TFSI]-GO 3,0%. (b) Região de viscosidade até 20 s para os mesmos sistemas em (a).	72
Figura 4-14: Viscosidade e condutividade a 25°C para os compósitos [SET ₃][TFSI]-GO em função da concentração.....	74
Figura 5-1: Curvas de voltametria cíclica para o eletrólito [SET ₃][TFSI], com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ , usando diferentes janelas de potencial.....	78
Figura 5-2: (a) Voltamogramas cíclicos a velocidades de varredura de 5 e 50 mV s ⁻¹ . (b) Capacitância específica dos supercapacitores rGO/[SET ₃][TFSI]-GO/rGO e rGO/[SET ₃][TFSI]/rGO, obtidos por voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura.	79
Figura 5-3: Diagrama esquemático do supercapacitor de dupla camada baseado em rGO.	80

Figura 5-4: Diagramas de Nyquist dos capacitores rGO/[SET ₃][TFSI]/rGO e rGO/[SET ₃][TFSI]-GO/rGO, em regiões de altas frequências (inseridas) e regiões de baixas frequências.....	81
Figura 5-5: Curvas de carga e descarga obtidas para diferentes densidades de corrente na faixa de 0 a 2,5V. (a) Capacitor rGO/[SET ₃][TFSI]/rGO e (b) capacitor rGO/[SET ₃][TFSI]-GO/rGO.....	83
Figura 5-6: Variação da capacitância específica em função do número de ciclos de carga e descarga para o capacitor rGO/[SET ₃][TFSI]-GO/rGO.	85
Figura 5-7: (a) Curvas de VC da amostra rGO/LI-120 em diferentes janelas de potencial, velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ ; (b) voltamogramas cíclicos dos compósitos rGO/LI a 10 mV s ⁻¹ ; (c) valores de capacitância dos dispositivos nas velocidades de varredura de 5, 10, 30, 50 e 80 mV s ⁻¹	87
Figura 5-8: Diagramas de Nyquist do capacitor rGO/LI-150 e rGO/LI a 25 °C com o eletrólito [BM ₂ I][TFSI].	89
Figura 5-9: Curvas de CD nas diferentes densidades de corrente de 0,1, 0,5, 1,0 e 1,5 A g ⁻¹ para os dispositivos com a) rGO/LI-150 e b) rGO/LI e eletrólito [BM ₂ I][TFSI]. ...	90

Lista de tabelas

Tabela 1: Isotermas de reação e respectivos grau de oxidação e pico de degradação....	34
Tabela 2: Dados de degradação térmica dos diferentes líquidos iônicos, obtidos das curvas de TG e DTG.....	56
Tabela 3: Limite de estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos estabelecido a uma densidade de corrente de corte de $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$	58
Tabela 4: Condutividade dos líquidos iônicos.....	60
Tabela 5: Energia de ativação para a condutividade dos líquidos iônicos.	62
Tabela 6: Limite de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos compósitos (adição de GO 1,0% em massa) estabelecido a uma densidade de corrente de corte de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$...	64
Tabela 7: Condutividade dos eletrólitos compósitos com 1,0 % em massa de GO.	66
Tabela 8: Energia de ativação para a condutividade dos líquidos iônicos contendo 1,0% de GO.....	67
Tabela 9: Limite de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos compósitos (adição de GO 0,1%, 0,5%, 1,0% e 3,0% em massa) estabelecido a uma densidade de corrente de corte de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$	69
Tabela 10: Condutividade do $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$ e dos eletrólitos compósitos $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}$ 0,1%, $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}$ 0,5%, $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}$ 1,0% e $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}$ 3,0%.	71
Tabela 11: Energia de ativação para a condutividade dos eletrólitos compósitos $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$, $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}$ 0,1%, $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}$ 0,5%, $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}$ 1,0% e $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}$ 3,0%.....	72
Tabela 12: Dados de capacitância/condutividade de eletrólitos compósitos publicados na literatura.....	84

Abreviaturas

0D: zero dimensão

1D: unidimensional

2D: bidimensional

3D: tridimensional

AFM: Microscopia de Força Atômica

ATR: Refletância Total Atenuada

CA: Carvão ativado

CD: Carga/Descarga

CE: Capacitor eletrostático

CH: Capacitores Híbridos

CMGs: Grafenos Quimicamente Modificados

cP: Centipoise

CS: Esferas de carbono

CSG: Carbono esférico/grafeno

CVD: Deposição Química de Vapor

DMF: Dimetilformamida

DRX: Difração de raios X

DSSCs: Células solares sensibilizadas com corantes

DTG: Termogravimetria derivada

EDLCs: Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada

EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

ESR: Resistência Em Série Equivalente

FCS: Células a Combustível

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

GMPPM: Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes

GO: Óxido de Grafeno

GPa: GigaPascal

GPC: Carbono hierárquico poroso

GrO: Óxido de Grafite

HPSNCs: Nanocarbonos porosos hierárquicos em forma de folhas

IV: Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

L-AA: Ácido L-ascórbico
LI: Líquidos Iônicos
LI-GO: eletrólito compósito
LSV: Voltametria de Varredura Linear
MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
m-rGO: Óxido de grafeno reduzido mesoporoso
NMP: N-metilpirrolidona
NTC: Nanotubos de Carbono
OCP: Potencial de Circuito Aberto
PANI: Polianilina
PC: Pseudocapacitores
PTFE: Politetraflouroetileno
rGO/LI: Compósito de rGO com líquido iônico
rGO/LI-150: Compósito com 150 μL de líquido iônico
rGO/LI-GO/rGO: capacitor contendo o eletrólito compósito
rGO/LI-GO: meia célula
rGO: Óxido de Grafeno Reduzido
SSA: Área de superfície específica
TG: Termogravimetria
TPa: TeraPascal
VC: Voltametria Cíclica

Sumário

Introdução	1
Objetivos	4
Objetivos específicos.....	4
<i>CAPÍTULO 1</i>	5
1. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE.....	6
1.1. Líquidos iônicos	6
1.1.1. Propriedades e aplicações.....	8
1.1.2. Condutividade iônica.....	8
1.1.3. Estabilidade térmica e eletroquímica	9
1.2. Nanomateriais de carbono	9
1.2.1. Grafite	11
1.2.2. Grafenos	12
1.2.3. Óxido de grafeno.....	14
1.2.4. Óxido de grafeno reduzido	16
1.3. Supercapacitores eletroquímicos.....	18
1.4. Relevância dos eletrólitos e eletrodos	21
<i>CAPÍTULO 2</i>	22
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
2.1. Materiais.....	23
2.2. Descrição dos experimentos.....	23
2.2.1. Síntese do óxido de grafite via micro-ondas	23
2.2.2. Síntese do óxido de grafeno	24
2.2.3. Preparação de óxido de grafeno reduzido quimicamente.....	24
2.2.4. Preparo do óxido de grafeno reduzido/LI.....	25
2.2.5. Incorporação de LI em óxido de grafeno	25
2.2.6. Preparo dos eletrodos de rGO depositados sobre substrato de aço inox	26
2.2.7. Montagem dos eletrodos rGO/LI	26
2.2.8. Preparo dos capacitores eletroquímicos	27
2.3. Descrição das técnicas de caracterização	28
2.3.1. Análise Termogravimétrica (TG).....	28
2.3.2. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (IV)	28

2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
2.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	29
2.3.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)	29
2.3.6. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	29
2.3.7. Difração de raios X (DRX)	30
2.3.9. Condutividade Elétrica	30
2.3.10. Voltametria de Varredura Linear (LSV) e Voltametria Cíclica (VC)	30
2.3.11. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	31
2.3.12. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga	32
<i>CAPÍTULO 3</i>	33
3. CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAS DE CARBONO	34
3.1. Caracterização do óxido de grafite produzido via micro-ondas	34
3.2. Caracterização do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido	36
3.2.1. Análise Termogravimétrica.....	37
3.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	38
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	39
3.2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)	40
3.2.5. Difração de Raios X (DRX)	42
3.2.6. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	43
3.2.7. Condutividade Elétrica	44
3.3. Eletrodos	45
3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
3.4. Caracterização do óxido de grafeno reduzido na presença de LI.....	47
3.4.1. Análise Termogravimétrica.....	47
3.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	49
3.4.3. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	50
3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
<i>CAPÍTULO 4</i>	54
4. LÍQUIDOS IÔNICOS E ELETRÓLITOS COMPÓSITOS	55
4.1. Análise Termogravimétrica (TG).....	55
4.2. Voltametria de Varredura Linear	57
4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	59
4.4. Eletrólitos compósitos	62
4.4.1. Testes de incorporação do GO em líquidos iônicos	63

4.5. Voltametria de Varredura Linear	63
4.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	65
4.7. Eletrólito compósito [SET ₃][TFSI]-GO	68
4.8. Voltametria de Varredura Linear	69
4.9. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	70
4.10. Viscosidade dinâmica.....	72
4.11. Viscosidade dinâmica vs condutividade.....	73
<i>CAPÍTULO 5</i>	76
5. CAPACITORES ELETROQUÍMICOS	77
5.1. Capacitores baseados em rGO.....	77
5.1.1. Voltametria Cíclica	77
5.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	81
5.1.3. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga	82
5.2. Capacitores baseados em rGO/LI.....	86
5.2.1. Voltametria Cíclica	86
5.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	88
5.2.3. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga	89
5.3. Análise de literatura recente para proposição de novas estratégias.....	91
<i>CAPÍTULO 6</i>	94
6. CONCLUSÕES.....	95
<i>CAPÍTULO 7</i>	97
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

Introdução

Sistemas de armazenamento de energia que sejam eficientes, compactos e com desempenho superior aos atuais tornaram-se essenciais e necessários para satisfazer o crescente uso de computadores portáteis, celulares, *tablets*, câmeras digitais, dentre outras. Neste contexto, a relevância deste trabalho é justificada. A literatura apresenta inúmeras referências relacionadas com a síntese e caracterização de nanomateriais de carbono (nanotubos de carbono, grafenos, óxidos de grafeno e óxidos de grafeno reduzido) e líquidos iônicos para aplicação em dispositivos de armazenagem eletroquímica de energia [1-6]. Entretanto, a utilização desses materiais em conjunto ainda necessita de maior otimização para que seja possível a produção de capacitores eletroquímicos com alta densidade de energia. A seguir, será introduzida a motivação para trabalhar com dispositivos eletroquímicos que incorporem nanomateriais de carbono e líquidos iônicos.

Os capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs) podem armazenar eficientemente o excesso de energia produzida [7]. A otimização dos eletrodos através de uma elevada área superficial específica e de eletrólitos com condutividade apropriada, aliado a molhabilidade ajustável da superfície dos eletrodos, baixo peso e excelentes propriedades eletroquímicas são características necessárias para EDLCs capazes de obter uma eficiência máxima [8, 9].

Os eletrólitos baseados em líquidos iônicos (LI) são uma classe versátil de compostos, que possuem alto potencial de aplicação em dispositivos de conversão e armazenamento de energia para os desafios atuais nos setores de eletrônicos e de transportes [10, 11]. Suas propriedades interessantes, como a baixa pressão de vapor e a excelente estabilidade térmica, química e eletroquímica, também permitem a utilização de LIs, em associação com outros materiais, em várias outras áreas, principalmente as relacionadas à ciência de materiais [12, 13].

A incorporação de polímeros e nanomateriais de carbono a líquidos iônicos, gerando eletrólitos compósitos, é explorada na literatura com o objetivo de trazer ganhos de estabilidade, molhabilidade na interface eletrólito/eletrodo, nas propriedades mecânicas e no desempenho eletroquímico global dos dispositivos [1, 14-16]. O óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO), por exemplo, podem ser facilmente combinados com líquidos iônicos para formar novos materiais funcionais

avançados [14, 15, 17]. Estes eletrólitos compósitos não só possuem as principais características dos LIs, mas também podem agregar sinergicamente propriedades importantes dos nanomateriais de carbono.

Os nanomateriais de carbono como os nanotubos de carbono (NTC) e grafeno utilizados em dispositivos de armazenamento de energia podem oferecer benefícios em termos de capacidade de estocar energia, reversibilidade e custos de produção devido às suas propriedades especiais, tais como grande área superficial, condutividade elétrica e capacidade de absorver variações de volume, quando produzidos com as morfologias adequadas. Além disso, estabilidade térmica e maior janela eletroquímica são mostradas por capacitores baseados em nanomateriais de carbono em relação aos capacitores convencionais [3, 18].

Um interesse atual na aplicação de nanomateriais de carbono em dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho é a busca por uma configuração mais inovadora para os materiais de eletrodos [19-22]. Para supercapacitores em especial, materiais de grafeno 3D funcionais podem dar origem a uma performance capacitiva melhorada, uma vez que estes materiais possuem arquiteturas porosas com múltiplas camadas, baixa resistência ao transporte de massa e condutividade multidimensional, propriedades estas que são preferenciais em relação ao transporte eletrônico [23].

Além disso, materiais de grafeno poroso 3D como a espuma de grafeno [23], os hidrogéis/aerogéis de grafeno [24], e algumas outras estruturas de grafeno mesoporos ou microporos [25], também se tornaram o foco de pesquisas nos últimos anos por permitirem ganhos importantes em propriedades químicas, elétricas e mecânicas oriundas das nanofolhas de grafeno sendo estruturadas em objetos 3D. Esses materiais constituem excelentes promessas para sistemas de conversão e armazenamento de energia [23, 25] e nanoeletrônica [26].

No capítulo 1 deste documento será apresentada uma revisão sobre o estado da arte dos materiais mencionados acima, abordando suas principais propriedades e aplicações. Os materiais que foram utilizados como eletrólitos e eletrodos, especificamente os líquidos iônicos e os nanomateriais de carbono serão apresentados e discutidos. Suas propriedades térmicas, morfológicas e eletroquímicas serão discutidas no intuito de contribuir para o entendimento dos mesmos do ponto de vista da pesquisa fundamental e na busca de sua aplicação no campo de armazenamento de energia. Por

fim, os capacitores eletroquímicos construídos serão apresentados e suas principais características e propriedades serão destacadas.

O primeiro estudo trata de um processo de obtenção de óxido de grafeno (GO) a partir de óxido de grafite (GrO) sintetizado via micro-ondas, que gerou um depósito de patente [27]. A produção de óxido de grafite compreendeu a utilização de pelo menos um agente de intercalação e um agente oxidante, os quais promovem a expansão e a oxidação do grafite, com condições bem controladas de potência, temperatura e tempo em micro-ondas. Essa tecnologia possibilitou a obtenção de óxido de grafite em um tempo extremamente reduzido, configurando um método mais eficiente, escalável e com menor gasto energético. O óxido de grafite pode ser facilmente esfoliado em óxido de grafeno através de ultrassom.

No segundo trabalho realizado durante este doutorado, os esforços foram direcionados para o desenvolvimento de eletrólitos compósitos, onde foram utilizados quatro tipos diferentes de LIs e o GO. Após um estudo de condutividade e estabilidade eletroquímica, o eletrólito compósito com melhores propriedades foi escolhido para investigar a influência da concentração de GO no desempenho eletroquímico. Assim, caracterizaram-se os compósitos preparados com o LI trietilsulfônio bis(trifluorometilsulfonil)imida, [SET₃][TFSI], e GO em concentrações de 0,1, 0,5, 1,0 e 3,0% em massa. A viscosidade deste sistema foi avaliada como uma função da taxa de cisalhamento, permitindo uma discussão interessante sobre o comportamento newtoniano a pseudoplástico de amostras de LI com aumento da quantidade de GO. O eletrólito compósito com 0,1% em massa de GO mostrou a maior condutividade e foi usado em supercapacitores preparados com eletrodos de rGO. As performances do supercapacitor utilizando o eletrólito compósito e o supercapacitor utilizando o LI puro foram comparadas por voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e ciclagem galvanostática de carga e descarga.

No terceiro estudo realizado, foram sintetizados materiais de grafeno para eletrodos baseados no óxido de grafeno reduzido (rGO) e no líquido iônico 1-butil-2,3-dimetilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida [BM₂I][TFSI], através da expansão térmica via micro-ondas e da redução química. Os materiais preparados foram caracterizados e os eletrodos confeccionados foram aplicados em capacitores. O desempenho dos eletrodos foi avaliado por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e ciclagem galvanostática de carga e descarga.

Objetivos

Este trabalho tem por objetivo central o desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho, a partir de eletrodos baseados em nanomateriais de carbono e eletrólitos baseados em líquidos iônicos.

Objetivos específicos

- a) Preparo e caracterização de nanofolhas de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e óxido de grafeno reduzido/líquido iônico, a partir da grafite natural e preparo de eletrodos utilizando os nanomateriais produzidos;
- b) Estudo de líquidos iônicos com diferentes cátions e ânions; e estudo de líquidos iônicos com incorporação de óxido de grafeno;
- c) Caracterização de todos os materiais preparados, empregando técnicas espectroscópicas, morfológicas e eletroquímicas;
- d) Aplicação dos materiais de eletrólito e eletrodo desenvolvidos em supercapacitores, avaliando o desempenho eletroquímico dos dispositivos construídos;
- e) Contribuir para os desafios do campo de estocagem e conversão de energia através de materiais projetados para melhoria de desempenho dos supercapacitores.

CAPÍTULO 1

Estado da Arte

1. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

1.1. Líquidos iônicos

O termo líquido iônico (LI) caracteriza substâncias que consistem inteiramente de íons, cujas propriedades multifacetadas se devem à complexa correlação entre possíveis ligações de hidrogênio, interações coulombianas e interações de van der Waals entre os íons do LI com substâncias dissolvidas e superfícies de contato [28]. Devido às suas propriedades versáteis, o número de LIs sintetizados e publicações relacionadas aumentou rapidamente especialmente nas últimas duas décadas. Eles podem ser compostos de um grande número de cátions e ânions com um número estimado de possibilidades da ordem de 10^{18} , o que torna essa classe de compostos uma das mais abrangentes conhecidas na Química [29].

Os LIs apresentam excelentes propriedades de solubilidade e miscibilidade, e em comparação com os solventes moleculares, apresentam uma viscosidade e densidade relativamente alta [30]. Frequentemente são promovidos como "solventes verdes" ou "alternativas verdes" para solventes orgânicos voláteis, por serem não inflamáveis e não voláteis. Além disso, os LIs têm atraído grande atenção em vários campos por suas propriedades únicas, tais como a pressão de vapor insignificante, excelente estabilidade térmica, ampla janela de potencial eletroquímico e alta condutividade iônica [14].

LIs são formados pela combinação de um cátion volumoso e assimétrico com um ânion fracamente coordenado, o que causa uma redução na interação entre eles e na energia de rede do sal, fazendo com que se encontrem na fase líquida abaixo de 100°C e permaneçam líquidos em um considerável intervalo de temperatura [31].

Ponto de fusão, densidade, viscosidade, condutividade iônica e miscibilidade são propriedades fortemente afetadas em outros solventes pela estrutura do cátion e do ânion, mas que nos líquidos iônicos podem ser ajustadas para encontrar propriedades físico-químicas requeridas para determinada aplicação, cujo tema tem sido estudado em detalhe na literatura [29, 32].

À temperatura ambiente os líquidos iônicos são geralmente sais de amônio quaternários, como tetralquilamônio $[\text{R}_4\text{N}]^+$ ou com base em aminas cíclicas, aromático (piridínio, imidazólio) e saturado (piperidínio, pirrolidínio). Em baixas temperatura sais fundidos à base cátions de sulfônio $[\text{R}_3\text{S}]^+$, bem como fosfônio $[\text{R}_4\text{P}]^+$ também são

conhecidos (Figura 1-1). Neste trabalho foram estudados cátions do tipo imidazólio e sulfônio.

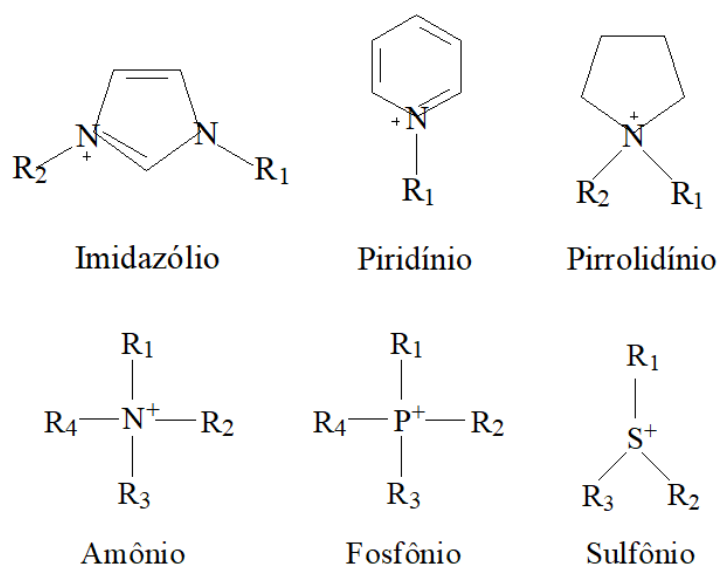


Figura 1-1: Principais classes de cátions de líquidos iônicos.

Ânions como os haletos, nitratos, cloroaluminatos, alquilsulfatos, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, alquilcarboxilatos, trifalato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, entre outros são amplamente usados nos líquidos iônicos. Neste trabalho três classes de ânions foram escolhidas (Figura1-2), as quais apresentam propriedades já previamente estudadas pelo grupo de materiais poliméricos multicomponentes (GMPM) [16, 33]. Em particular o ânion de bis(trifluorometilsulfonyl)imida permite que LIs atinjam maiores níveis de condutividade iônica [33].

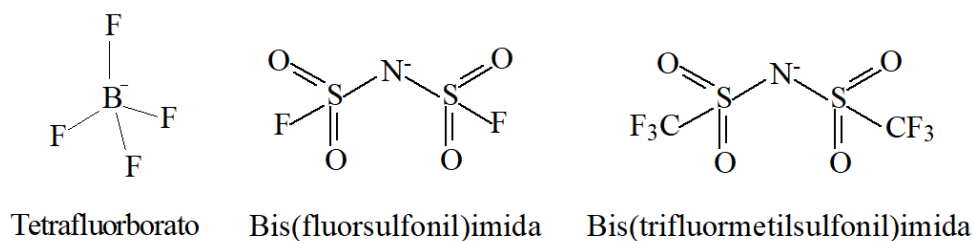


Figura 1-2: Estrutura química dos ânions dos líquidos iônicos estudados neste trabalho, tetrafluoroborato (BF₄⁻), bis(trifluorometilsulfonyl)imida (TFSI), bis(fluorsulfonyl)imida (FSI).

O uso de eletrólitos de líquido iônico para aplicações em supercapacitores é tema recorrente na literatura, mostrando excelente desempenho com diferentes eletrodos de nanomateriais de carbono [14, 34-36].

1.1.1. Propriedades e aplicações

Nos últimos anos, a aplicação dos líquidos iônicos tem se expandido enormemente, com utilização em diversas áreas relacionadas à ciência dos materiais [13, 37-40]. A pressão de vapor praticamente imensurável, combinada com uma ampla janela de temperatura para a fase líquida, além da excelente estabilidade térmica, mecânica, química, e eletroquímica, permitem o funcionamento dos materiais à base de LIs sob condições extremas, tais como baixas ou altas temperaturas e sob alto vácuo ou pressão [41].

A infinita combinação de estruturas químicas dos seus íons e grupos funcionais pode permitir a concepção ou adaptação dos materiais à base de LI com propriedades adequadas, como por exemplo, ponto de fusão, viscosidade, densidade, polaridade, solubilidade, hidrofobicidade/hidrofilicidade e condutividade [41].

Devido às suas propriedades únicas, os LIs têm sido investigados como possíveis eletrólitos para aplicação em dispositivos eletroquímicos, incluindo baterias de íon de lítio [42], células a combustível (FCS) [43] e baterias solares [44]. Outras propriedades específicas tornam esta classe de material promissora para o uso em capacitores eletroquímicos, as quais serão detalhadas a seguir.

1.1.2. Condutividade iônica

Um fator determinante na condutividade elétrica dos líquidos iônicos é o tamanho das espécies iônicas, sendo a condutividade elétrica uma medida da habilidade de uma substância ou material de transportar cargas [45]. No caso dos líquidos iônicos, a condutividade elétrica é um fator dependente do número de íons e também de suas mobilidades, a qual é reduzida pelo tamanho de seus componentes e pelas interações entre eles.

Os valores de condutividade dos LIs são menores que os encontrados para soluções de eletrólitos convencionais, e variam entre 10^{-2} e 10^{-4} S cm⁻¹ [29]. Entretanto, outras propriedades importantes apresentadas pelos líquidos iônicos, como baixa

volatilidade, inflamabilidade desprezível, ampla janela de estabilidade eletroquímica [46] tem motivado o seu uso em dispositivos eletroquímicos.

Outra característica dos líquidos iônicos é que estes materiais não são separados por moléculas de solvente, estando sempre em contato através de interações (do tipo dipolo-dipolo, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio), onde o aumento dessas interações leva a uma diminuição na condutividade. A viscosidade também influencia fortemente, sendo que quanto maior for o seu valor menor será a condutividade [31].

1.1.3. Estabilidade térmica e eletroquímica

A estabilidade térmica e eletroquímica dos líquidos iônicos são fatores de extrema importância para o uso destes materiais como eletrólitos em capacitores. Os líquidos iônicos apresentam valores de decomposição acima de 350°C [31], o que permite a aplicação em dispositivos para operar em condições extremas de temperatura, sendo este elevado limite de estabilidade um atrativo para o seu uso.

A faixa de estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos é delimitada pela região de potencial na qual o material não sofre processos faradaicos [45], ou seja, é eletroquimicamente inerte. Esta faixa está compreendida entre o limite anódico, no qual o LI começa a oxidar e o limite catódico, no qual o LI começa a reduzir, fator determinante para a voltagem de operação do dispositivo, afetando diretamente as características finais de operação como a capacitância, a densidade de energia e potência e o ciclo de vida.

1.2. Nanomateriais de carbono

Um desafio contínuo da nanotecnologia moderna é o desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicações práticas [47]. Uma variedade de materiais de alótropos do carbono (Figura 1-3) podem apresentar diferentes aplicações, entretanto os materiais de carbono como carvões ativados (CAs), nanotubos de carbono (NTCs), grafenos e carbonos porosos têm sido amplamente investigados como materiais de eletrodo para supercapacitores [48-51]. Estes diferentes tipos de nanocarbonos mostram diferentes áreas de superfície específicas (SSA), condutividade elétrica, morfologias, tamanhos/distribuição de tamanho e volumes de poros, o que afeta significativamente o desempenho eletroquímico dos supercapacitores [52].

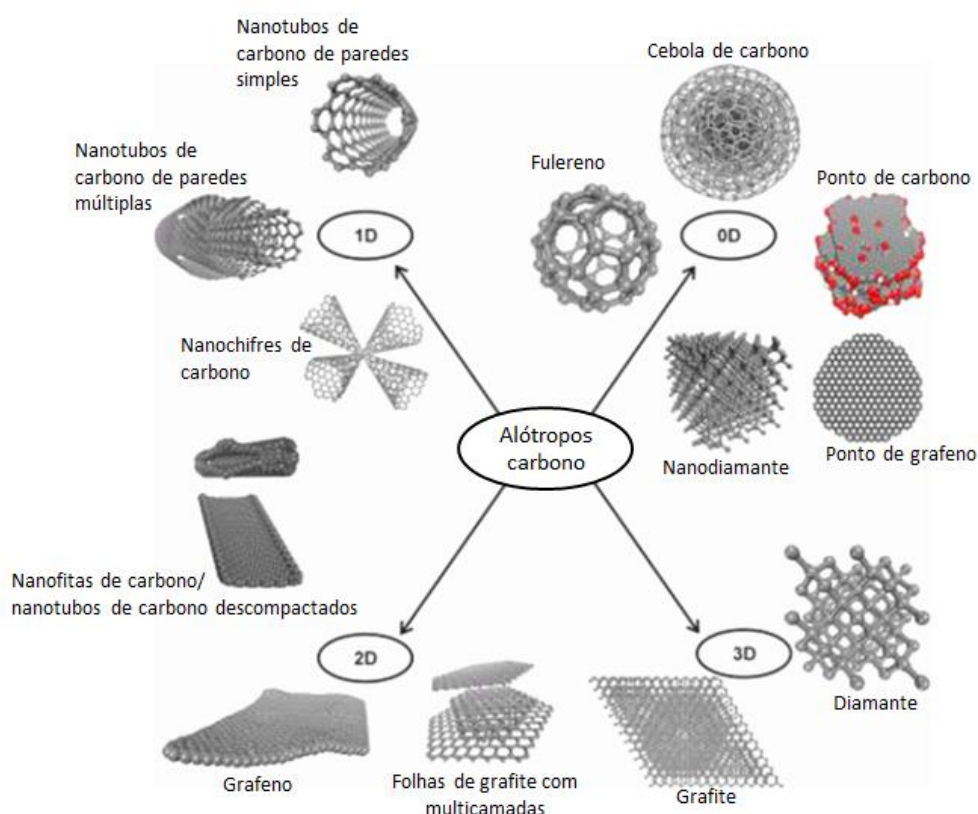


Figura 1-3: Materiais alótropos do carbono. Adaptada de [53].

Os materiais de carbono existem em uma variedade de formas, sejam elas amorfas ou cristalinas, carbonos sp^2 e sp^3 , partículas, folhas, nanotubos e filtros, e estruturas porosas e densas, o que torna um desafio selecionar o melhor material para uma aplicação específica [54]. Nanocarbonos, por exemplo, apresentam em sua estrutura microporos hierárquicos que proporcionam uma alta capacitância [55], e mesoporos que permitem a utilização da elevada área superficial [56].

Muitas aplicações científicas modernas utilizam materiais porosos de carbono, os quais são usados extensivamente como materiais de eletrodos para supercapacitores, baterias e células de combustível, como suporte para processos catalíticos e como adsorventes para processos de separação e armazenamento de gás [57]. A diversidade de aplicação do carbono poroso está diretamente relacionada à sua ampla disponibilidade e também às suas propriedades químicas e físicas superiores, como a condutividade térmica e elétrica, a estabilidade química e a baixa densidade [58].

Os materiais de carbono poroso podem ser classificados de acordo com o diâmetro dos poros, sendo microporosos quando o tamanho de poro é inferior a 2 nm, como mesoporoso quando o tamanho do poro se encontra no intervalo de 2 – 50 nm, e

como macroporoso quando o tamanho do poro está acima de 50 nm [57, 59, 60]. As diferentes modificações de alótropos de carbono utilizando os métodos de síntese já existentes e a introdução de novas técnicas sintéticas tornaram estes materiais muito atraentes para inúmeras aplicações em dispositivos eletrônicos e energéticos [61]. Hoje em dia, centenas de trabalhos são dedicados à síntese de compostos de grafeno, óxidos de grafeno e outros materiais de carbono, como nanotubos de carbono e carbono poroso [2, 5, 21, 62]. Em geral, esses compostos grafeno/carbono e de óxido de grafeno apresentam uma variedade de novas propriedades não inerentes aos materiais iniciais.

Os materiais de carbono porosos hierárquicos possuem capacidade de armazenamento de energia significativamente melhorada, devido à estrutura hierárquica, que pode proporcionar vias de transporte de íons mais eficazes e locais ativos para adsorção iônica [63-65]. A combinação de carbonos porosos hierárquicos com grafenos é uma estratégia alternativa para assegurar uma alta capacidade de EDLCs, devido à maior condutividade elétrica intrínseca e a alta área superficial específica de materiais porosos à base de grafeno [66-69].

1.2.1. Grafite

Disponível de forma abundante na natureza, a grafite, também chamada grafita, é um mineral alótropo do carbono, assim como o diamante e os fulerenos [70], onde o carbono elementar tem o menor estado de energia à temperatura e pressão ambiente [71]. A rede de cristal de grafite consiste em pilhas de folhas bidimensionais (2D) paralelas (camadas de grafeno) com átomos de carbono hibridados sp^2 firmemente ligados em anéis hexagonais [70]. Estas camadas são ligadas entre si por forças de van der Waals, permitindo deste modo a intercalação de grandes quantidades de espécies químicas (moléculas e íons) no espaçamento entre os planos, uma vez que a distribuição eletrônica dos planos é facilmente rearranjada.

Como os orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono podem se sobrepor mais eficientemente se forem paralelos (ligação fora do plano), a folha de grafeno tem a energia mais baixa quando é completamente plana. Assim, a grafite é anisotrópica devido à diferença entre as ligações no plano e fora do plano dos átomos de carbono. O orbital é distribuído por toda a folha de grafeno, tornando-o termicamente e eletricamente condutivo. A estrutura em camadas de grafite exibe a ordem tridimensional (3D) e é mostrada na Figura 1-4.

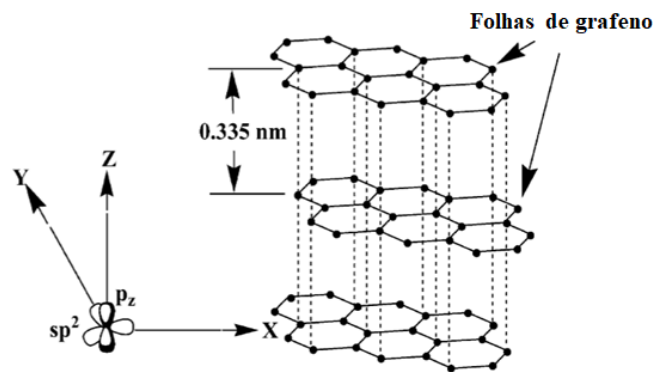


Figura 1-4: Estrutura em camadas da grafite mostrando os átomos de carbono hibridizados sp^2 firmemente ligados em anéis hexagonais [70].

As folhas de grafeno adjacentes na grafite são separadas uma da outra por 0,335 nm, que é metade do espaçamento cristalográfico da grafite hexagonal. Estas folhas são unidas por forças fracas de van der Waals e, assim, podem deslizar facilmente umas em relação às outras, dando à grafite sua natureza macia e lubrificante. É essa capacidade de deslizamento das camadas de grafeno que ajuda na marcação do papel. Isso também explica a origem etimológica da palavra “grafite”, que se origina da palavra grega “grapho”, que significa “escrever” [70].

1.2.2. Grafenos

O grafeno, definido inicialmente como um nanomaterial de carbono que consiste em uma camada atômica de duas dimensões (2D), com átomos hibridizados em sp^2 fortemente ligados em anéis hexagonais (Figura 1-5), tornou-se um dos assuntos mais importantes em vários campos, dentre eles a ciência dos materiais e a física condensada [72, 73]. Sua descoberta pode ser datada desde a década de 1970 [74], mas apenas em 2004, quando Geim e Novoselov [75] prepararam o grafeno por clivagem mecânica e demonstraram o seu efeito, que a sua investigação expandiu amplamente. Desde então, a síntese dos nanomateriais derivados do grafeno, como o óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) foram aplicadas e estão trazendo melhorias em muitas áreas da ciência e tecnologia, particularmente no campo da eletroquímica.

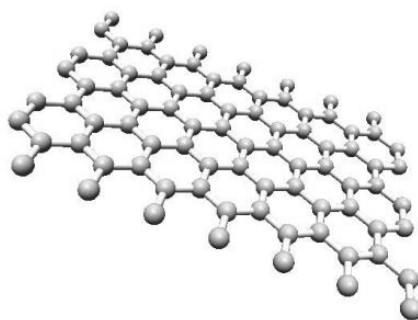


Figura 1-5: Representação esquemática de uma nanofolha de grafeno [76].

Recentemente, tem-se dado muita atenção ao grafeno como um eficiente material eletródico devido às suas excelentes propriedades como elevada área, boa condutividade elétrica, alta capacitância, alta flexibilidade mecânica, ser extremamente fino, e possuir viabilidade para a produção em larga escala de grafenos quimicamente modificados (CMGs) [77-79]. Tais propriedades deram ao grafeno bastante atenção na aplicação em EDLCs [80] e em baterias de alta energia e supercapacitores de alta potência [81-83]. Liu e colaboradores sugeriram que a grande vantagem da folha de grafeno é possuir superfícies exteriores facilmente acessíveis a eletrólitos, o que é responsável pelo excelente desempenho de capacitância de supercapacitores que utilizam o grafeno como base [84].

Os métodos mais frequentemente utilizados para a síntese de grafenos são clivagem mecânica [75], crescimento epitaxial em carboneto de silício [85], deposição química de vapor (CVD) [86], desdobramento de nanotubos [87], e exfoliação em solução [88]. Uma estratégia amplamente utilizada na síntese de grafenos é o método da esfoliação química [89, 90], considerada como uma rota eficaz para produzir grafeno em grande quantidade a baixo custo. A síntese de grafeno através do método de esfoliação química é feita a partir do grafite em duas etapas, sendo elas, produção do óxido de grafite (GrO) e a esfoliação deste óxido, levando a formação das nanofolhas de grafeno oxidado (GO).

Dentre suas excelentes propriedades teóricas, o grafeno apresenta uma elevada condutividade térmica ($3 \text{ k W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), é altamente flexível, praticamente transparente (quase 98%), possui a maior razão superfície/volume possível, apresenta elevada mobilidade eletrônica a temperatura ambiente (acima de $20000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e uma excepcional estabilidade térmica [75]. O grafeno apresenta ainda uma área superficial teórica de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (monocamada), que é significativamente maior que a do grafite

($\sim 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e duas vezes maior que a dos nanotubos de carbono ($1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [91], módulo de Young de 1 TPa e força intrínseca de 130 GPa (muito próximo ao previsto teoricamente) [90], completa impermeabilidade para qualquer gás [92] e capacidade de sustentar densidades extremamente elevadas de corrente elétrica (um milhão de vezes mais elevado que o cobre) [93].

Tais propriedades físico-químicas únicas demonstram o grande potencial do grafeno para fornecer novas abordagens e melhorias no campo da eletroquímica, sendo considerado como um dos materiais mais promissores para a fabricação de eletrodos transparentes, compósitos poliméricos, sistemas emissores de campo, fotodetectores, células solares, sistemas de estocagem de energia como supercapacitores e baterias de lítio dentre outras aplicações [94-96].

1.2.3. Óxido de grafeno

O óxido de grafeno consiste na forma oxigenada de plaquetas de grafeno e é um material com possibilidade de aplicação em diversos campos, apresentando excelentes propriedades mecânicas, químicas e elevada capacidade de funcionalização, além de possuir uma área superficial extremamente grande [26, 42, 89, 97]. Outras características atraentes do GO envolvem o seu preparo simples, ser um nanomaterial não-tóxico e ambientalmente amigável, ter baixo custo, e ainda possuir grupos funcionais que podem ser facilmente modificados [98, 99].

Vários modelos foram propostos em relação à estrutura do GO ao longo dos anos [42, 100, 101]. Estes assumem a presença de várias grupos funcionais oxigenados nas nanofolhas do grafeno (Figura 1-6), sendo identificados em sua maioria na forma de grupos hidroxila e epóxi no plano basal, com quantidades menores de grupos carboxílicos, carbonílicos, fenóis, lactonas, e quinonas nas arestas das folhas [88, 98, 102].

Os grupos oxigenados do GO podem afetar fortemente as suas propriedades eletrônicas, mecânicas e eletroquímicas. Comparado com o grafeno, os grupos funcionais oxigenados ligados covalentemente no GO podem, efetivamente, dar origem a defeitos notáveis na sua estrutura, acarretando em perda de condutividade elétrica [79], o que possivelmente limita sua aplicação direta em materiais e dispositivos elétricos. Por outro lado, a presença destes grupos funcionais também pode proporcionar vantagens potenciais para a utilização do GO em numerosas outras

aplicações, podendo servir como componente de eletrólitos de dispositivos por possuir grupos funcionais para interagir com água, sais e líquidos iônicos, contribuindo com o mecanismo de condução.

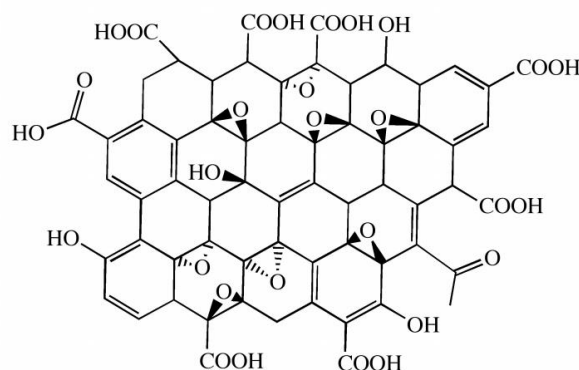


Figura 1-6: Representação esquemática de uma nanofolha de óxido de grafeno [103].

O GO é comumente sintetizado a partir do grafite natural por oxidação química e subsequente esfoliação [89, 104, 105], onde os grupos funcionais existentes em sua superfície hidrofílica, como epóxi, hidroxila e carboxila que decoram o plano basal e a borda do óxido de grafeno permitem a esfoliação de monocamadas em solventes polares comuns, incluindo a água [106-108].

Dentre as principais rotas químicas para produzir óxido de grafeno através da oxidação do grafite, três delas são baseadas nos métodos de Hummers [105], Hofmann [109] e Staudenmaier [110]. Todos estes métodos fazem uso de fortes agentes oxidantes, os quais podem conduzir a diferentes níveis de oxidação do grafite. Enquanto o método de Hummers emprega permanganato de potássio (KMnO_4), nitrato de sódio (NaNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), Hofmann e Staudenmaier utilizam uma combinação de perclorato de potássio (KClO_3) com ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico. Um estudo recente realizou a síntese do óxido de grafeno através do método de Hummers melhorado [111], onde a oxidação do grafite se deu de forma rápida através do método assistido por microondas e agentes oxidantes fortes, HNO_3 e KMnO_4 .

A oxidação do grafite leva a um aumento do espaço interplanar de até 6 - 7 Å [112] e uma mudança interfacial da polaridade, o que facilita a esfoliação do óxido de grafite em nanofolhas de GO por simples agitação, sonicação em água ou em solventes orgânicos adequados. A Figura 1-7 mostra as etapas de síntese do GO pelo método químico a partir do grafite até a obtenção do rGO.

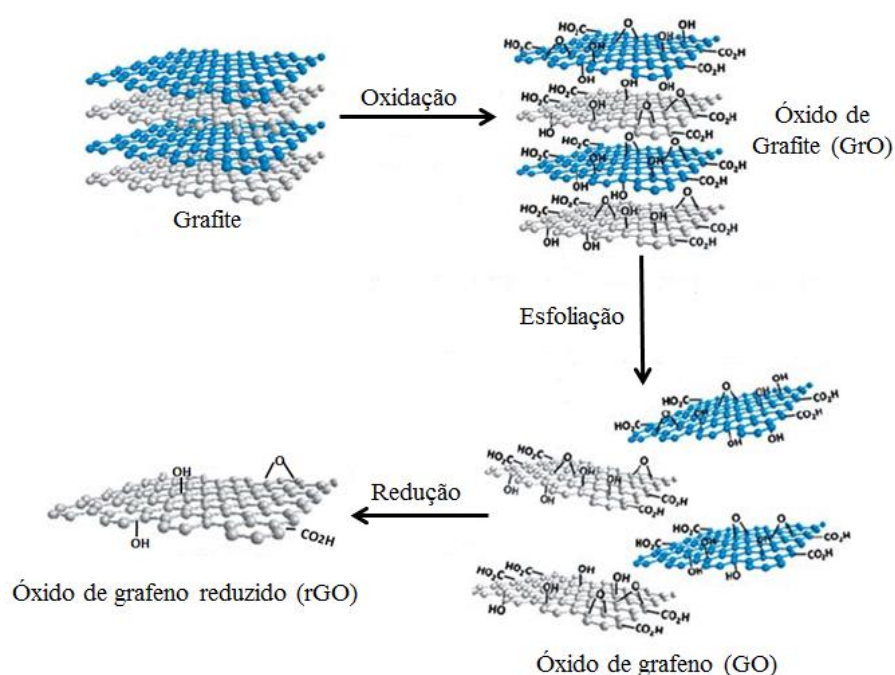


Figura 1-7: Etapas de síntese de nanofolhas GO e rGO pelo método químico a partir do grafite. Figura adaptada de Goh e colaboradores [113].

A condutividade das nanofolhas de GO depende fortemente da estrutura atômica e química, mais precisamente do grau de desordem resultante da presença de carbono sp^3 em sua estrutura. Em geral, óxidos de grafeno são normalmente isolantes, com um gap de energia eletrônico na densidade de estados [79, 114], exibindo valores de altos valores de resistência (R) [102].

Recentemente, têm-se dado atenção às propriedades eletroquímicas do GO em superfícies de eletrodos. Devido às suas propriedades favoráveis de mobilidade de elétrons, tais como elevada área superficial específica e espessura de um átomo, o GO pode acomodar espécies ativas e facilitar a transferência de elétrons na superfície de eletrodos [102, 115, 116].

1.2.4. Óxido de grafeno reduzido

O GO contém vários grupos funcionais oxigenados, que podem ser subsequentemente reduzidos, para gerar o óxido de grafeno reduzido, como mostrado na Figura 1-6. Uma variedade de reações de modificação da superfície do GO podem ser realizadas, onde os grupos funcionais oxigenados funcionam como sítios para tal [33, 73, 96]. Assim, dependendo da aplicação desejada para o óxido de grafeno, uma etapa

de redução é necessária para restaurar a sua estrutura eletrônica, podendo ser realizada por tratamento químico com agentes redutores como hidrazina, hidroquinona, boroidreto de sódio [98, 117] ou por tratamento térmico com o auxílio de argônio a temperaturas entre 200 e 400 °C [118].

O grau de redução obtido influencia significativamente as propriedades físicas do material obtido, o qual é dependente das condições de reação [42, 117]. Deste modo há uma preferência em chamá-lo de óxido de grafeno reduzido (rGO) ao invés de grafeno (que corresponde a uma monocamada grafítica de alta qualidade estrutural sem presença de defeitos e funcionalizações), uma vez que não ocorre a redução de todos os grupos oxigenados da estrutura do GO.

A exfoliação/redução térmica do GO é uma alternativa interessante à redução química para a síntese de materiais de grafeno [119] devido à sua simplicidade, uma vez que a esfoliação das nanofolhas e a redução térmica dos grupos oxigenados ocorrem em uma única etapa; por ser um processo facilmente escalável; e pela sustentabilidade, já que não faz uso de produtos químicos danosos ao meio ambiente. Outro fator a ser considerado é que os materiais obtidos por este procedimento são eletricamente condutores, superando as baixas propriedades elétricas e térmicas do GO [120] e possibilitando seu uso em aplicações que envolvam o transporte elétrico [121].

A eficiência do preparo e a qualidade das nanofolhas de rGO obtidas pela expansão térmica do GO dependem do grau de oxidação da grafite e das condições do tratamento térmico. A esfoliação ocorre quando a taxa de decomposição dos grupos oxigenados de GO supera a taxa de difusão dos gases evoluídos, produzindo assim pressões que excedam as forças de van der Waals que mantêm as folhas juntas, sendo essencial para o sucesso do processo de redução minimizar os efeitos prejudiciais do vapor de água presente no GO e eliminar completamente o espaçamento entre as camadas de grafeno associado à grafite nativa durante o estágio de oxidação [122]. Estudos relatados na literatura do mecanismo de expansão térmica sugerem que a temperatura crítica de 550 °C deve ser excedida para que ocorra a esfoliação do grafeno. Os materiais de grafeno obtidos por este método têm uma estrutura enrugada, com uma relação C/O de 10:1 e são eletricamente condutores [90, 118, 122, 123].

A síntese de óxido de grafeno reduzido via micro-ondas já foi reportada previamente por outros pesquisadores [124-126]. Garino e colaboradores [124] relataram um procedimento confiável e ecológico assistido por microondas para a

redução/funcionalização do óxido de grafeno, obtendo o nanocompósito de óxido de grafeno reduzido/Fe₂O₃. As caracterizações eletroquímicas realizadas evidenciaram a capacidade do rGO/Fe₂O₃ para fornecer performances competitivas para a reação de redução de oxigênio, comparável aos catalisadores baseados em Pt, comumente usados para aplicações de células de combustível.

Ates e colaboradores [125] relataram a síntese de nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido (rGO)/óxido de titânio (TiO₂) em um forno de micro-ondas. A aplicação em supercapacitores do material obtido de rGO/TiO₂ preparado no sistema de dois eletrodos apresentou uma capacitância específica de 524 F g⁻¹ a 2 mV s⁻¹. Além disso, o eletrodo simétrico mostrou boa estabilidade com retenção de 93 % da capacidade após 1000 ciclos.

O óxido de grafeno reduzido foi sintetizado usando um método assistido por micro-ondas em atmosfera de N₂ por Iskandar e colaboradores [126]. Os autores utilizaram dois agentes redutores diferentes, hidrato de hidrazina e ácido L-ascórbico (L-AA). A combinação deste novo método com o recozimento a 300 °C durante 30 min resultou em maior condutividade elétrica: até 23,26 S cm⁻¹ para o rGO reduzido por hidrato de hidrazina e até 16,19 S cm⁻¹ para o rGO reduzido por L-AA.

1.3. Supercapacitores eletroquímicos

Como um dos principais dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica, os capacitores eletroquímicos também conhecidos como supercapacitores ou capacitores eletroquímicos de dupla camada são dispositivos de armazenamento de energia recarregável com muitas aplicações no setor de transporte, eletrônicos de consumo e setores de comunicação [10, 127-129], e mostraram um grande potencial nos últimos anos para atender às necessidades de energia em curto prazo e às demandas de energia ao longo da escala de tempo de 0,1-100 s [130].

Ao contrário da bateria, onde a energia está disponível na forma de energia química por meio da liberação de cargas entre dois eletrodos com potenciais diferentes, através de reações de oxidação e redução dos materiais eletroquímicos ativos (processo faradaico), um capacitor eletroquímico armazena energia de forma reversível por processos físicos em que as cargas são distribuídas em superfícies de eletrodos sem o envolvimento da quebra e formação de ligações químicas. Isso proporciona ao

dispositivo uma capacidade de carga/descarga rápida e uma longa estabilidade cíclica (> 105 ciclos) [131].

Os capacitores eletroquímicos podem ser classificados principalmente como capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLC) e pseudocapacitores (PC), dependendo do seu mecanismo de armazenamento de carga. A combinação desses dois mecanismos de armazenamento de carga também levou ao desenvolvimento de uma nova classe, conhecida como capacitores híbridos (CH) [132].

Em um EDLC, a capacitância surge da separação de carga eletrostática e da formação de duas camadas de cargas eletroquímicas na interface entre um eletrodo condutor e um eletrólito líquido adjacente. Seguindo a atração natural de cargas diferentes, os íons no eletrólito são atraídos para os poros do eletrodo com cargas opostas igualmente acumuladas na superfície do mesmo, criando efetivamente dois capacitores em série conectados ionicamente pelo eletrólito. Com isso, os poros do eletrodo podem ser projetados cuidadosamente para fornecer uma alta área superficial interna e evitar a recombinação dos íons que, juntamente com a espessura em escala nanométrica das duplas camadas, permitem que os EDLCs alcancem uma densidade de energia de várias ordens de grandeza superiores às de capacitores convencionais [131].

Nos pseudocapacitores, a energia elétrica é armazenada através de reações faradaicas de oxidação e redução reversíveis, nas quais o estado de oxidação do material eletroativo utilizado em eletrodos muda durante a transferência de elétrons sem a quebra/formação de ligações químicas. Estas reações ocorrem apenas na interface eletrodo/eletrólito e não se propagam no material do eletrodo como ocorre nas baterias [131].

Os supercapacitores baseados na dupla camada não requerem um processo lento de carga/descarga atrelado ao mecanismo e cinética de reações químicas, como ocorre em baterias, de modo que podem operar com valores de correntes que são maiores em várias ordens de grandeza [133], com uma eficiência superior a 90% [134], além de proporcionar um tempo de vida longo de até dezenas de milhares de ciclos de carga/descarga. Isso faz com que os supercapacitores preencham a lacuna entre capacitores convencionais e baterias [135, 136]. O diagrama de Ragone, apresentado na Figura 1-8, mostra a relação entre as densidades de potência e energia obtidos experimentalmente para tais dispositivos.

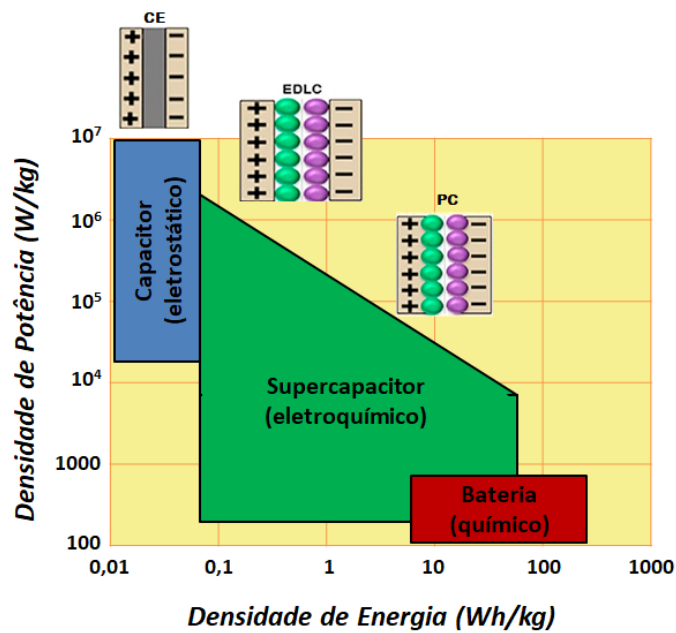


Figura 1-8: Diagrama de Ragone. Figura adaptada de [131] e [137].

Em termos de tempos de entrega de energia, o gráfico exibe uma extremidade com potência muito alta e densidades de energia muito baixas para capacitores eletrostáticos convencionais, e outra extremidade de alta densidade de energia e de baixa potência para baterias. Nos supercapacitores eletroquímicos, localizados entre estas duas propriedades de energia, não há nenhuma reação química de materiais eletroativos envolvidos e, portanto, não há excesso e/ou deficiências de carga de elétrons na maior parte dos materiais eletroativos utilizados em eletrodos, o que configura um sistema com alta reversibilidade capaz de realizar milhares de ciclos de carga/descarga sem perda significativa de capacidade de armazenamento de energia. No entanto, como o modo de armazenamento de energia em supercapacitores é o armazenamento de carga física apenas na superfície do eletrodo, a densidade de energia do dispositivo é baixa e a densidade de potência é limitada pelo potencial de operação do eletrólito [131].

Neste sentido, importantes avanços são ainda necessários de maneira a melhorar sua capacidade de estocar energia, reversibilidade, custos de produção e densidade de potência, sendo esta última característica diretamente relacionada às velocidades de carga/descarga. Como sugerido por diversos autores [129, 134, 138-140], o desempenho dos supercapacitores podem ocorrer principalmente a partir de propostas para o aperfeiçoamento de eletrodos e eletrólitos, com propriedades superiores às atuais.

1.4. Relevância dos eletrólitos e eletrodos

Para otimização das propriedades dos supercapacitores, deve-se trabalhar na seleção e formulação do eletrólito e na composição e morfologia do material dos eletrodos. Esta seleção é crítica uma vez que a tensão da célula de qualquer dispositivo depende em grande parte da faixa de estabilidade eletroquímica do eletrólito, enquanto que a resistência em série equivalente (ESR) depende da natureza do eletrodo e da condutividade do eletrólito [141-144].

Como já abordado anteriormente, os líquidos iônicos (LIs) são escolhas interessantes devido às suas propriedades de alta estabilidade térmica, boa condutividade, baixa inflamabilidade, polaridade adequada e ampla janela eletroquímica [145-147]. Em paralelo, o uso do grafeno como material ativo para supercapacitores se deve à alta área específica de superfície (até $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) combinada com baixa resistividade elétrica ($10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$), bem como uma elevada resistência mecânica e estabilidade química [81, 148]. Entretanto, a incompatibilidade das estruturas de ambos os materiais, LI e grafeno, têm provocado um desempenho abaixo do esperado, devido principalmente à dificuldade de acesso dos íons do eletrólito às camadas mais internas das nanofolhas de grafeno, prejudicando a formação da dupla camada elétrica, e levando a uma menor capacitância específica [36, 149].

Neste sentido, a incorporação do óxido de grafeno ao líquido iônico pode permitir melhorias na interação e acessibilidade dos íons do eletrólito às nanofolhas de grafeno do eletrodo, levando à melhor utilização da alta área superficial fornecida pelos nanomateriais de carbono. O GO pode ser um componente compatibilizante na medida em que apresenta propriedades favoráveis de elevada área superficial específica, além de poder acomodar espécies ativas e facilitar a transferência de elétrons na superfície de eletrodos [84, 115, 116].

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Os líquidos iônicos trietilsulfônio bis(trifluorometilsulfonil)imida [SET₃][TFSI], 1-etil-3-metil-imidazólio tetrafluorborato [EMI][BF₄], 1,2-dimetil-3-propil-imidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida [M₂PI][TFSI], 1-metil-3-butil-imidazólio bis(fluorosulfonil)imida [MBI][FSI] e 1-butil-2,3-dimetilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida [BM₂I][TFSI] com 99% de pureza foram adquiridos da Iolitec (Alemanha) e foram utilizados como recebidos. O manuseio dos LIs foi realizado em atmosfera de nitrogênio.

A grafite natural com 87% de pureza foi fornecida pela empresa CBG Mineração, BRA. Na etapa de oxidação, utilizou-se ácido sulfúrico (95-98%, Êxodo Científica Ltda), permanganato de potássio (95-98%, Neon Comercial Ltda), ácido clorídrico (37%, Êxodo Científica Ltda) e peróxido de hidrogênio (35% PA, Neon Comercial Ltda). Na etapa de redução, utilizou-se hidrazina monohidratada (98%, Aldrich). O solvente utilizado foi dimetilformamida (95- 98%, Cromato Produtos Químicos Ltda). Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

Para a construção dos eletrodos, os materiais ativos foram depositados em folha de aço inox (Fe:Cr:Ni 70:19:11% em massa, Alfa Aesar, Tipo 304) com 0,1 mm de espessura, recortadas na forma circular com área de 1,1 cm². A membrana separadora nos capacitores eletroquímicos possuía as seguintes características: fibra de vidro, MN GF-6, Macherey-Nagel.

2.2. Descrição dos experimentos

2.2.1. Síntese do óxido de grafite via micro-ondas

O óxido de grafite (GrO) foi obtido pelo processo de síntese via reator micro-ondas (Milestone START D), com posterior produção de GO por esfoliação em ultrassom. A produção de GrO envolveu o uso de um meio oxidante com condições bem controladas de potência, temperatura e tempo em micro-ondas. Para tal, utilizaram-se 1,25 g de grafite natural, 2,5 g de KMnO₄ e 60 mL de H₂SO₄ para a produção de óxido de grafite. O KMnO₄ foi adicionado lentamente ao H₂SO₄ em um balão volumétrico inserido em banho gelo e, em seguida, acrescentou-se o grafite. Inseriu-se o sistema em um reator micro-ondas e a oxidação foi realizada nas seguintes condições:

potências de 500 e 250 W, agitação magnética, rampa de aquecimento por 10 min, isotermas de 150, 120, 70 e 50 °C por 5 e 10 min. A dispersão obtida foi inserida em cerca de 600 mL de água destilada congelada e 25 mL de H₂O₂ foram acrescentados para redução dos íons de manganês. Após decantação, o sobrenadante foi descartado e o material remanescente (GrO) foi lavado por sucessivas etapas de centrifugação a 4000 rpm e 20 min com água deionizada até o pH desta. Adicionou-se, posteriormente, solução de HCl de 10% em volume para remoção de manganês e o GrO foi novamente lavado com água deionizada por centrifugação. O material obtido foi submetido à secagem em estufa a vácuo de 0,6 bar e temperatura de 75 °C.

2.2.2. Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) foi preparado a partir de pó de grafite natural de acordo com o método Hummers modificado [111]. A oxidação foi conduzida com 1,25 g de grafite, 2,5 g de KMnO₄ e 60 mL de H₂SO₄, com agitação magnética por 10 min para homogeneização inicial, e posterior reação em micro-ondas (Milestone START D) com rampa de aquecimento por 10 min até 70 °C e isoterma por 10 min. A dispersão obtida foi transferida para um béquer contendo cerca de 600 mL de água deionizada congelada e então 25 mL de H₂O₂ 3% em volume foram acrescentados. O produto foi lavado sucessivamente com solução de HCl a 10% e depois com água desionizada até pH 7, posteriormente, foi centrifugada a 4000 rpm durante 20 min. O material neutralizado foi submetido à esfoliação em água deionizada em banho de ultrassom por 30 min e centrifugado a 4000 rpm por 20 min, para a separação do sobrenadante (GO). O sobrenadante recolhido foi submetido à secagem utilizando o Liofilizador Liotop K105 pertencente ao DQ-UFMG. A amostra obtida recebeu o código de GO.

2.2.3. Preparação de óxido de grafeno reduzido quimicamente

Para a produção do óxido de grafeno reduzido (rGO), a hidrazina monohidratada foi utilizada como agente redutor para a produção de rGO numa proporção de 1 µL de hidrazina para 3 mg de GO [117]. Desta forma, 300 mg de GO foram dispersos em 100 mL de água deionizada, com auxílio de um ultrassom de banho por 2 horas produzindo uma dispersão de 3 mg/mL de GO. Em seguida foi adicionado 100 µL de hidrazina monohidratada. A mistura foi mantida sob agitação a 80 °C por 12 horas. O rGO produzido apresentava-se com um aspecto de flocos e lascas pretas, o qual foi filtrado,

lavado com água para remoção do excesso de hidrazina e seco em estufa a vácuo a 60 °C por 12 horas. A amostra obtida recebeu o código de rGO.

2.2.4. Preparo do óxido de grafeno reduzido/LI

O compósito rGO/LI foi preparado a partir da expansão/redução térmica do óxido de grafite juntamente com o LI [BM₂I][TFSI] via microondas, onde 20 mg do GrO foi misturado com o LI em diferentes quantidades (60, 90, 120 e 150 µl) em um cadinho de porcelana. Este material foi transferido para um microondas comercial, o qual foi irradiado por 2 min a uma potência de 90 W. As amostras obtidas receberam o código de rGO/LI-60, rGO/LI-90, rGO/LI-120 e rGO/LI-150, de acordo com a quantidade de LI adicionado. O compósito foi utilizado como obtido para a caracterização do material e montagem dos eletrodos.

Preparou-se também o compósito rGO/LI através da esfoliação em fase líquida com a dispersão de 100 mg do óxido de grafite (GrO) e do líquido iônico [BM₂I][TFSI] na proporção de 1:1 em 100 mL de DMF. O óxido de grafite produzido levou à formação de suspensões mais estáveis em solventes polares apróticos como dimetilformamida (DMF), Nmetil- 2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO) e hexametilfosforamida (HMFA) [150]. O material foi submetido à esfoliação em banho de ultrassom por 2 horas a 60 °C. Em seguida adicionou-se 100 µL de hidrazina monohidratada e a mistura foi mantida sob agitação a 80 °C por 12 horas. O rGO/LI foi filtrado e lavado com água para remoção do excesso de hidrazina e seco em estufa a vácuo a 60 °C por 12 horas. A amostra obtida recebeu o código de rGO/LI.

2.2.5. Incorporação de LI em óxido de grafeno

O LI modificado com óxido de grafeno (LI-GO) foi preparado pela incorporação de GO em LIs diferentes. Em primeiro lugar, foi adicionado GO a 1,0% em peso a LIs e agitou-se durante 30 minutos. As amostras LI-GO obtidas foram denotadas como [SET₃][TFSI]-GO, [EMI][BF₄]-GO, [M₂PI][TFSI]-GO e [MBI][FSI]-GO. Depois disso, foi adicionado ao LI [SET₃][TFSI] diferentes massas de GO (0,1% em peso, 0,5% em peso, 1,0% em peso e 3,0% em peso) e agitado durante 30 minutos. As amostras obtidas especificamente com este líquido iônico foram denotadas [SET₃][TFSI]-GO-0.1, [SET₃][TFSI]-GO-0.5, [SET₃][TFSI]-GO-1.0 e [SET₃][TFSI]-GO-3.0, de acordo com a quantidade de GO na mistura.

2.2.6. Preparo dos eletrodos de rGO depositados sobre substrato de aço inox

Os eletrodos preparados sobre substrato de aço inox foram compostos exclusivamente de rGO como nanomaterial de carbono. Para isto, foi preparado uma dispersão de rGO em dimetilformamida com auxílio de ultrassom de banho por 3 horas (30 mg de rGO em 100 mL de DMF). A dispersão resultante foi depositada por gotejamento em substratos de aço inox aquecidos. A quantidade de material depositada foi controlada em função do volume de dispersão gotejado sobre o substrato. Cada eletrodo apresentava uma área circular de $1,1 \text{ cm}^2$. A Figura 2-1 mostra esquematicamente o procedimento utilizado para o preparo destes eletrodos.

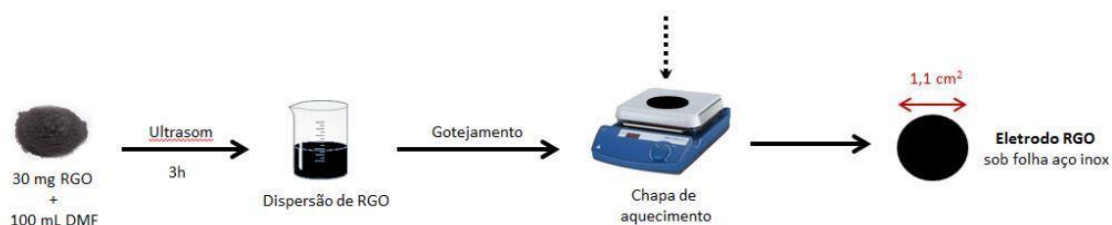


Figura 2-1: Procedimento de preparo de eletrodos por gotejamento em substrato de aço inox.

2.2.7. Montagem dos eletrodos rGO/LI

Os eletrodos foram preparados na forma de pastilhas compostos exclusivamente de rGO/LI como nanomaterial de carbono. Para isto, 5,4 mg de rGO/LI foram pastilhados com pressão de $0,3 \text{ N mm}^{-2}$ controlada por 5 minutos para a obtenção de pastilhas com espessura de 1,7 mm. Cada eletrodo apresentava uma área circular de $0,5 \text{ cm}^2$. A Figura 2-2 mostra esquematicamente o procedimento utilizado para o preparo destes eletrodos.



Figura 2-2: Procedimento de preparo de eletrodos rGO/LI.

2.2.8. Preparo dos capacitores eletroquímicos

Os capacitores eletroquímicos foram preparados na configuração *stacking*, na qual dois eletrodos iguais e de mesma massa são isolados por um material separador embebido do líquido eletrólito. Para os capacitores compostos pelos eletrodos de rGO, um par de cada eletrodo depositados sobre substrato de aço inox foi colocado simetricamente um em relação ao outro e entre eles foi adicionado uma camada de líquido iônico suportada em um separador. O líquido iônico usado como eletrólito nestes dispositivos foi o $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$. A Figura 2-3 mostra como os capacitores na configuração *stacking* foram preparados.

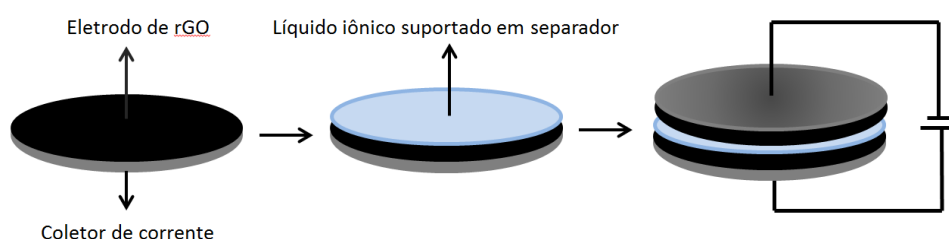


Figura 2-3: Desenho esquemático do capacitor rGO preparado na configuração *stacking*.

No caso dos sistemas compostos pelos eletrodos de rGO/LI, os capacitores foram montados dentro de um anel isolante de teflon (4 mm de espessura) entre coletores de corrente de aço inox, para evitar a compressão e/ou deformação dos eletrodos na forma de pastilhas, o que permitiu também controlar a quantidade de eletrólito e evitar o vazamento do mesmo, conforme ilustrado na Figura 2-4. Na montagem, um par de cada eletrodo de rGO/LI foi colocado simetricamente um em relação ao outro e entre eles foi adicionado líquido iônico suficiente para garantir a molhabilidade dos eletrodos, suportado em um separador. O líquido iônico usado como eletrólito nestes dispositivos foi o $[\text{BM}_2\text{I}][\text{TFSI}]$.

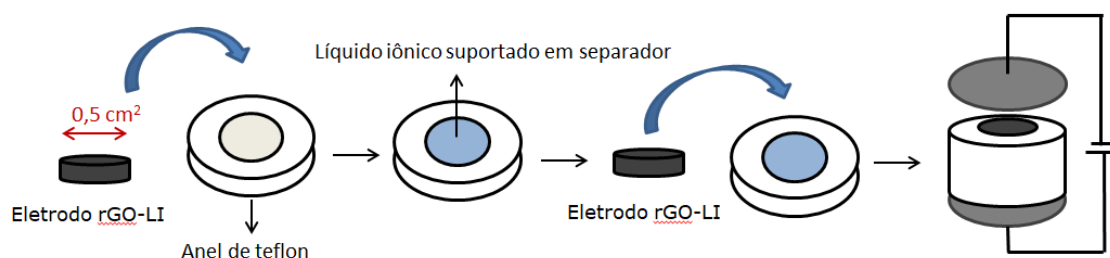


Figura 2-4: Desenho esquemático do capacitor rGO/LI preparado na configuração *stacking*.

2.3. Descrição das técnicas de caracterização

2.3.1. Análise Termogravimétrica (TG)

A caracterização dos líquidos iônicos foi realizada por termogravimetria (TG/DTG). Para as medidas utilizou-se o analisador TGA Q5000 da TA Instruments, com aquecimento entre temperatura ambiente e 900°C na razão de aquecimento de 10°C/min e sob atmosfera de Nitrogênio, com fluxo de gás de 100 mL/min. A massa aproximada de amostra foi de 10mg e a medida foi feita em cadinho de alumina. Para as amostras de óxido de grafite, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e rGO/LI foi utilizado atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de gás de 25 mL/min com aquecimento entre temperatura ambiente e 1000°C na razão de aquecimento de 10°C/min.

2.3.2. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos pela técnica de Refletância Total Atenuada (ATR) em espectrofotômetro FTIR-8000 da Shimadzu Scientific Instruments, pertencente ao DQ-CEFET. As amostras foram posicionadas em um suporte com pequena janela de diamante e os espectros foram obtidos na região de 4000-400 cm^{-1} resultantes das médias de 64 varreduras por amostra com resolução de 4 cm^{-1} .

2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos nanomateriais de carbono foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando microscópio eletrônico FEI QUANTA 200,

pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. As amostras analisadas foram o GO, rGO, rGO/LI e o eletrólito compósito LI-GO.

A morfologia dos eletrodos preparados também foi investigada. Todos os eletrodos preparados em substrato de aço inox foram analisados diretamente sobre seus substratos, sem nenhum procedimento prévio de recobrimento.

2.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia dos nanomateriais de carbono foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Transmissão utilizando microscópio eletrônico FEI TECNAI G2 com canhão termiônico a 200 kV, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. As amostras na forma de pó foram depositadas sobre grades de cobre para microscopia (Holey Carbon) a partir de suas dispersões em água. As amostras analisadas foram óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

2.3.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Microscopia de Força Atômica também foi utilizada para avaliar a morfologia dos nanomateriais de carbono. As micrografias foram obtidas no modo semi-contato utilizando microscópio Asylum Reserch MFP3D-AS pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. As amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido na forma de pó foram depositadas sobre substrato de silício a partir de suas dispersões em água e álcool isopropílico.

2.3.6. Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em um espectrômetro Raman Senterra da Bruker, equipado com um detector CCD pertencente ao Grupo de Tecnologia Ambiental do Departamento de Química da UFMG. O espectrômetro possui um microscópio ótico (OLYMPUS BX51) acoplado para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada. Para a análise foi utilizado um laser de 633 nm, com potência de saída nominal de 2 mW e resolução de aproximadamente $3 - 5 \text{ cm}^{-1}$. As amostras de grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido na forma de pó foram depositadas sobre substrato de silício.

Para as amostras de rGO/LI, os espectros de espalhamento Raman foram conduzidos em um espectrômetro Raman da Witec, modelo 300 Alpha, equipado com

um detector CCD pertencente ao CTNano. Para a análise foi utilizado um laser de 457 nm, com potência nominal de 2,3 mW em atmosfera e temperatura ambiente. As amostras de rGO/LI na forma de pó foram depositadas sobre substrato de silício.

2.3.7. Difração de raios X (DRX)

A caracterização das amostras por Difração de Raios X de pó foi realizada em equipamento Rigaku Geiger-flex 2037 pertencente ao DQ-UFMG, utilizando-se tubo de cobre e radiação $\text{CuK}\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$, em ângulos de 2θ variando de 5 a 70 graus e velocidade de varredura de $4^\circ/\text{min}$. A difração de raios x foi utilizada para a identificação do grau de esfoliação do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido.

2.3.8. Viscosidade dinâmica

A viscosidade dinâmica, η , do líquido iônico $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$ e seus compósitos foi medida a 3 bar de pressão usando um Reômetro Compacto Modular Anton Paar MCR 302 em função da taxa de cisalhamento, pertencente ao DQ-UFMG.

2.3.9. Condutividade Elétrica

As medidas de Condutividade Elétrica foram realizadas pelo método da sonda quatro pontas utilizando uma fonte de alta corrente Keithley 238 acoplada a um sistema de 4 pontas (Jandel Enginnering), ambos pertencentes ao DQ-UFMG. As amostras de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) na forma de pastilha foram medidas e os dados foram coletados em três diferentes regiões das amostras para determinação de uma média.

2.3.10. Voltametria de Varredura Linear (LSV) e Voltametria Cíclica (VC)

As medidas de Voltametria de Varredura Linear e de Voltametria Cíclica foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT30 Ecochemie, pertencente ao DQ-UFMG. A janela de estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos foi avaliada por LSV em uma célula de três eletrodos com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} a 25°C . Para isto os líquidos iônicos foram colocados entre dois eletrodos bloqueantes de aço inox de área $0,27 \text{ cm}^2$ com o auxílio de um anel de teflon (2 mm de espessura) para controlar a quantidade de amostra e evitar o vazamento da mesma (nas regiões de contato entre os eletrodos bloqueantes corrente e o anel de teflon foi utilizado Parafilm

para impedir o escoamento do LI). Um fio de prata foi inserido na amostra como pseudo-referência. As varreduras anódicas e catódicas foram realizadas separadamente em diferentes amostras do mesmo LI a partir do potencial de circuito aberto (OCP). A Figura 2-5 mostra um desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nas medidas de LSV.

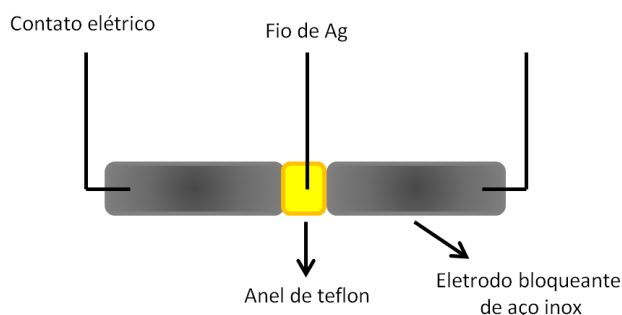


Figura 2-5: Esquema das montagens experimentais para as medidas eletroquímicas de voltametria de varredura linear.

Os valores de capacitância para os capacitores preparados com eletrodos de rGO foram obtidos por VC em uma faixa de potencial de 0 V a 2,5 V e os valores de capacitância para os capacitores preparados com eletrodos rGO/LI foram obtidos em uma faixa de potencial de 0 V a 3,0 V. Diferentes velocidades de varredura foram utilizadas, variando entre 5 e 80 mV s^{-1} e foram medidos 10 ciclos sendo apenas o último mostrado nos gráficos e considerado para os cálculos.

2.3.11. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram obtidas em um potenciostato Autolab PGSTAT30 Ecochemie, pertencente ao DQ-UFGM.

Para obter a condutividade dos líquidos iônicos foi utilizada uma célula experimental de impedancimetria modelo AN8080 da marca Analógica possuindo dois eletrodos bloqueantes de aço inox de área $0,27 \text{ cm}^2$, acoplada a um sistema de aquecimento. Pequenas modificações foram realizadas na célula para acomodar os líquidos iônicos e impedir o vazamento. A célula foi aquecida na faixa de 25 a 105 $^{\circ}\text{C}$ e as amostras foram equilibradas termicamente em cada temperatura por 30 minutos antes da medida. A faixa de frequência utilizada foi entre 1 MHz e 0,01 Hz, sob 0 V e amplitude de perturbação de 10 mV. Para a caracterização dos capacitores por EIE as medidas foram realizadas na mesma faixa de frequência citada anteriormente.

2.3.12. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga

As medidas de carga e descarga por ciclagem galvanostática foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT30 Ecochemie, pertencente ao DQ-UFGM. Para a caracterização dos capacitores utilizando eletrodos de rGO e obtenção dos dados de capacitância por esta técnica, foi aplicado um potencial entre 0 e 2,5 V e as medidas foram realizadas usando uma densidade de corrente fixa de $1,5 \text{ A g}^{-1}$ (em relação a massa ativa do eletrodo). Para todos os capacitores foram coletados 3000 ciclos de carga e descarga a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para a caracterização dos capacitores utilizando eletrodos de rGO/LI foi aplicado um potencial entre 0 e 3,0 V e as medidas foram realizadas usando uma densidade de corrente fixa de $1,5 \text{ A g}^{-1}$ (em relação a massa ativa do eletrodo) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram repetidos os mesmos procedimentos com aquecimento em $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Os mesmos foram adaptados em uma célula da empresa Analógica que permite o controle da temperatura. Esta célula foi conectada ao Autolab, a célula foi estabilizada por 30 minutos em cada temperatura antes de cada medida e os dados coletados.

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão

Nanomateriais de carbono

3. CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAS DE CARBONO

3.1. Caracterização do óxido de grafite produzido via micro-ondas

O pedido de patente intitulado “Processo de obtenção de óxido de grafite e de óxido de grafeno, produtos e usos” [27] compreende a oxidação de grafite conduzida via micro-ondas, com controle de potência, temperatura, tempo e meio oxidante para viabilizar essa reação com alta rapidez. O GrO obtido foi esfoliado para a obtenção de GO, que pode ser utilizado diretamente em diversas aplicações ou na produção de rGO (com características semelhantes ao grafeno) para posterior aplicação.

Os parâmetros de operação do reator micro-ondas são cruciais para a obtenção de um produto com oxidação apropriada, sem degradação do grafite. O GrO obtido foi caracterizado por análise termogravimétrica. As curvas termogravimétricas são apresentadas na Figura 3-1 e as respectivas temperaturas e porcentagens de perda de massa/picos de degradação são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Isotermas de reação e respectivos grau de oxidação e pico de degradação.

Amostra	Isoterma de reação (10 min)	Grau de oxidação	Pico de degradação
GrO 1	150 °C	5%	620/702 °C
GrO 2	120 °C	6%	621/697 °C
GrO 3	70 °C*	23%	672 °C
GrO 4	70 °C	21%	703 °C
GrO 5	50 °C	18%	690 °C

*Isoterma de reação de 5 min

O grau de oxidação obtido foi determinado pela perda de massa entre 100 e 300 °C, com um valor de apenas 5% para o GrO 1, (Figura 3-1 (a)). Pela derivada da curva termogravimétrica, observam-se dois picos de degradação do grafite (em 620 °C e 702 °C), o que indica uma alta heterogeneidade da amostra. O gráfico de análise termogravimétrica do GrO 2 é apresentado na Figura 3-1 (b). Obteve-se um grau de oxidação de 6% e também foram observados dois picos de degradação do grafite (em 621 °C e 697 °C). Portanto, o GrO obtido foi bastante semelhante em relação ao anterior.

Para o GrO 3 (Figura 3-1 (c)) obteve-se um alto grau de oxidação (23%), o que indica uma condição preferencial de temperatura moderada para um maior resultado de oxidação. Observou-se apenas um pico de degradação (672 °C) mas com ombros.

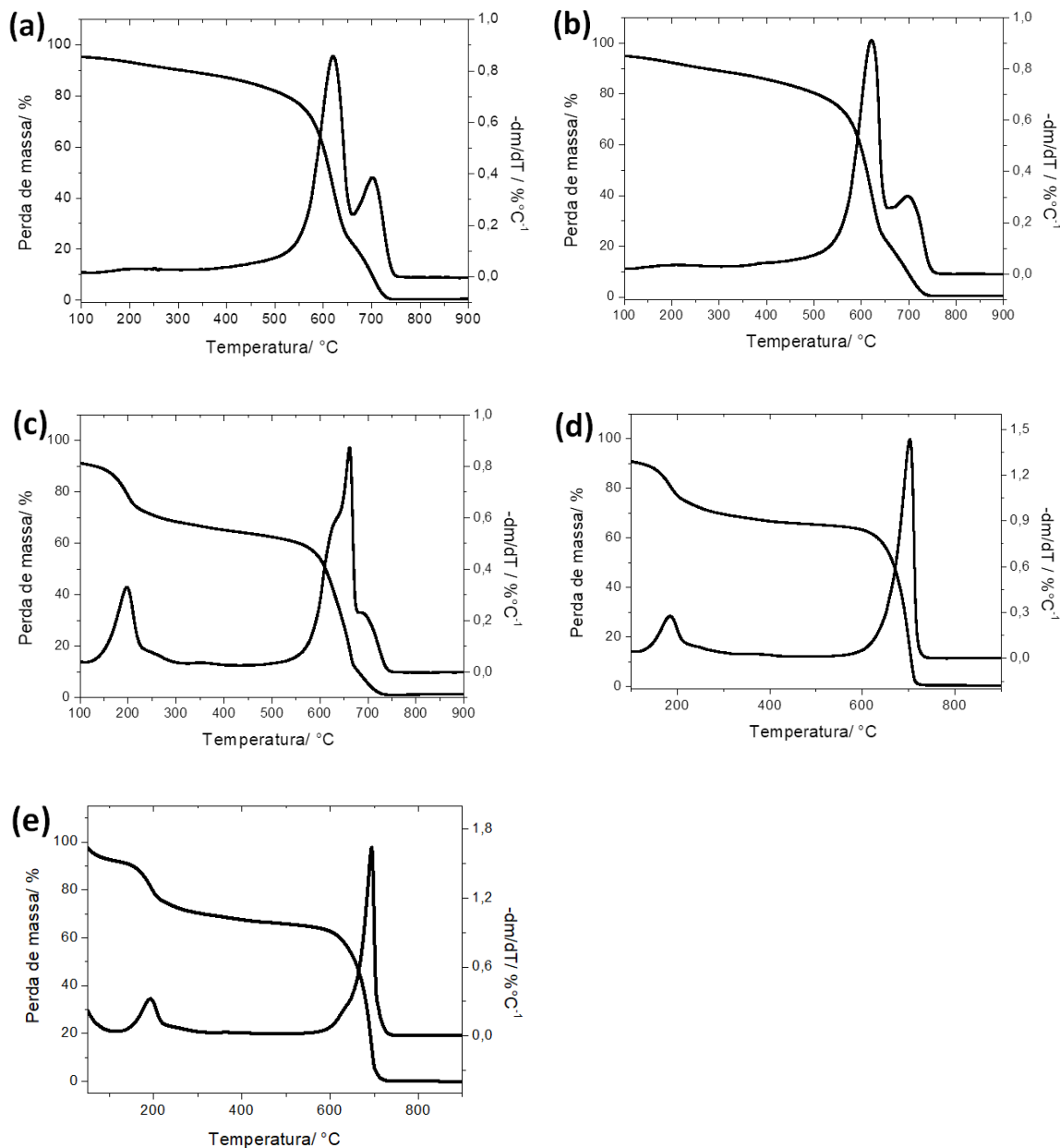


Figura 3-1: Curvas TG/DTG para as amostras de óxido de grafite. GrO 1 (a), GrO 2 (b), GrO 3 (c), GrO 4 (d) e GrO 5 (e). Atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de gás de 25 mL/min.

O gráfico de análise termogravimétrica do GrO 4 é apresentado na Figura 3-1 (d), onde também se obteve um alto grau de oxidação (21%), o que demonstra que baixos valores de temperatura são suficientes para a obtenção de GrO. Apenas um pico

de degradação (703 °C) bastante simétrico foi observado, indicativo de uma amostra homogênea. A temperatura no pico de 703 °C representa uma amostra com estabilidade térmica bastante elevada, portanto uma alta qualidade do GrO produzido pela invenção. Por fim, a Figura 3-1 (e) mostra a análise gravimétrica do GrO 5, cujo grau de oxidação foi de 18%, e apenas um pico de degradação (690°C). Esta amostra confirma o observado para a Amostra 5, onde baixos valores de temperatura são suficientes para a obtenção de GrO com estabilidade térmica bastante elevada.

O GO obtido através da esfoliação do óxido de grafite foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Transmissão. A Figura 3-2 mostra micrografias representativas de diferentes regiões da Amostra 5, que indicam uma proporção elevada de GO esfoliado e de folhas com dimensão lateral superior a 5 µm, o que caracteriza um material de alta qualidade. Neste estudo foram utilizadas grades de transmissão com filmes de suporte do tipo holey carbon, onde o filme de carbono é depositado de tal forma que existem buracos de tamanho desejado no carbono (como observado na Figura 3-2). Um dos propósitos desses furos é eliminar qualquer absorção e dispersão do feixe de elétrons pelo filme de carbono, o que gerará ruído e obstruirá o sinal. As nanofolhas de óxido de grafeno são finas e quase transparentes, apresentando rugas e bordas dobradas, e estão suspensas na grade.

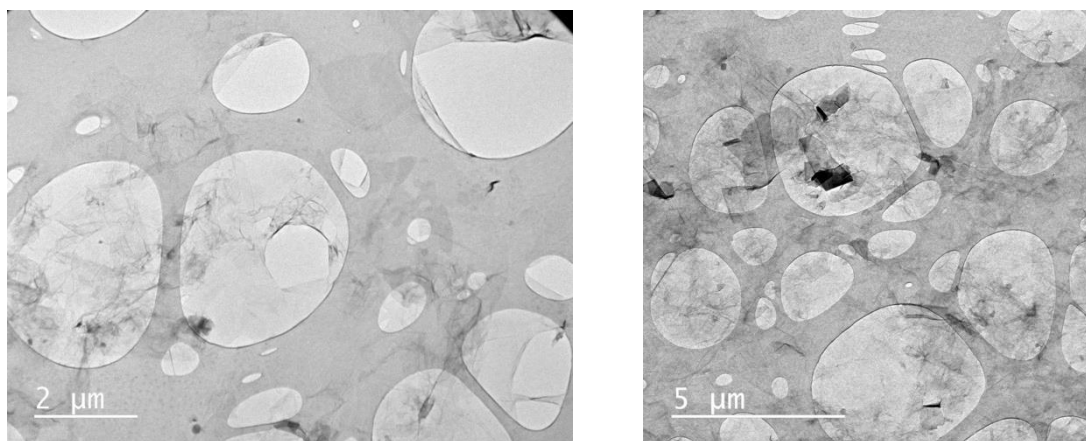


Figura 3-2: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanofolhas de óxido de grafeno (Amostra 5).

3.2. Caracterização do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido

O óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido usados no preparo de eletrodos e na composição de eletrólitos foram caracterizados através de análise termogravimétrica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, microscopia

eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman, difração de raio x e condutividade elétrica com o objetivo de apresentar e discutir suas principais características.

3.2.1. Análise Termogravimétrica

As curvas de perda de massa em função do aumento da temperatura (TG) e sua derivada (DTG) são mostradas na Figura 3-3 (a,b) para as amostras grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

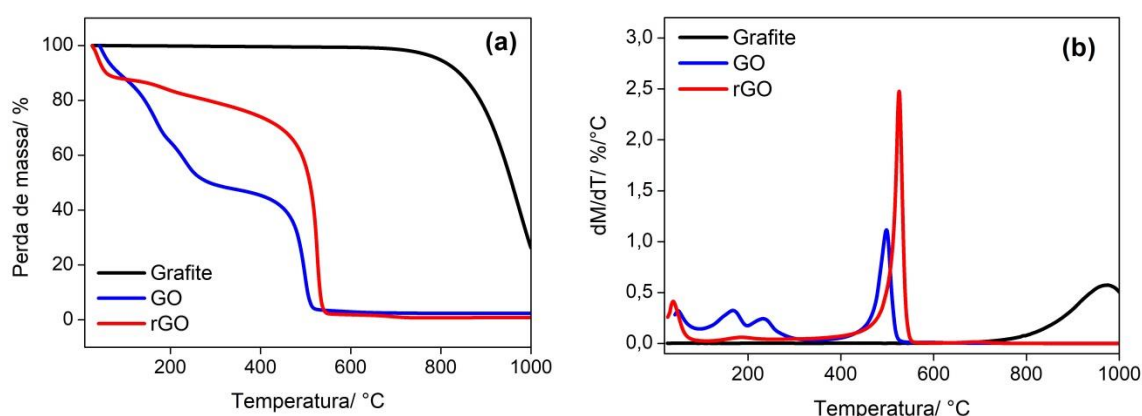


Figura 3-3: Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras de grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

Através da curva TG da amostra de GO é possível observar uma pequena perda de massa, cerca de 12 %, ocorrida até 100 °C, a qual pode ser associada à presença de umidade e possíveis resíduos de solventes do processo de síntese do material. A segunda perda de massa atribuída à degradação de grupos funcionais oxigenados na superfície e extremidades das nanofolhas de GO ocorre até a temperatura de 300 °C com uma perda de 40 %. A degradação relacionada às nanofolhas de GO ocorre em uma etapa posterior, com decomposição máxima ocorrendo em 498°C [89, 151].

As curvas de TG (Figura 3-3 (a)) e DTG (Figura 3-3 (b)) da amostra rGO evidenciam que a segunda perda de massa, atribuída à presença de grupos funcionais nas nanofolhas, é bastante reduzida comparado à amostra de nanofolhas de grafeno oxidado (GO). No mesmo intervalo de temperatura usado no cálculo para o GO (100 a 300 °C), a amostra de rGO perdeu apenas 8% de massa, sugerindo dessa forma que uma quantidade significativa de grupos oxigenados foram removidos pelo processo de redução com hidrazina [89, 117, 151]. Esta alteração no perfil de degradação dos

grupos funcionais é esperada, visto que as nanofolhas reduzidas foram obtidas a partir de uma etapa de redução química das nanofolhas oxidadas para restaurar as conjugações π . Esta etapa é de extrema importância, já que as nanofolhas necessitam apresentar alto grau de redução (restauração das ligações π conjugadas) para a aplicação como eletrodo em supercapacitores.

É importante ressaltar que ambas as amostras de GO e rGO apresentam boa estabilidade térmica e grau de impurezas baixo, inferior a 5%, avaliado pelo resíduo acima de 800°C. Tais fatores são relevantes para o uso destes nanomateriais em dispositivos eletroquímicos.

3.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os grupos funcionais presentes na estrutura dos nanomateriais de carbono são ativos no infravermelho, e podem fornecer uma medida qualitativa eficiente do grau de oxidação desses nanomateriais [152, 153]. Sendo assim, espectros vibracionais de FT-IR de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} foram obtidos para as amostras de grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, ilustrados na Figura 3-4. A tentativa de atribuição para as bandas mais intensas será discutida a seguir.

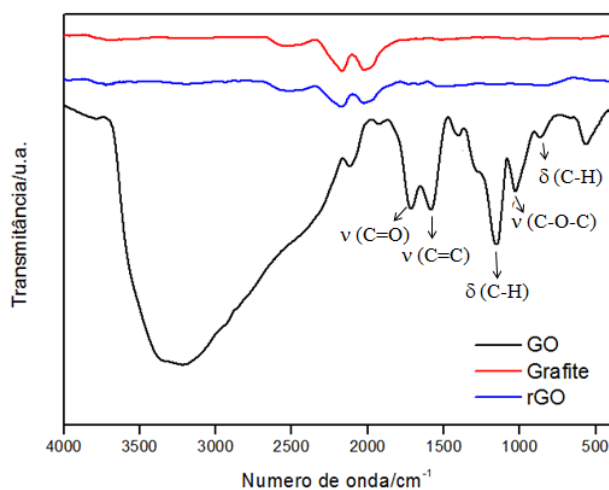


Figura 3-4: Espectros de IV das amostras de nanomateriais de carbono.

As bandas na região de 2800 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} observadas para o GO correspondem à sobreposição dos modos vibracionais característicos de grupos hidrofílicos oxigenados O-H, H₂O e COOH, condizentes com a estrutura deste material [154, 155]. A eficiência do processo de oxidação do GO pode ser confirmada pela

presença da banda de absorção em 1720 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O característico de grupos carbonila e ácido carboxílico [111].

Segundo Acik e colaboradores, a banda em 1575 cm^{-1} observada para o GO corresponde à dupla ligação C=C da vibração no plano das folhas [154]. Em 1150 e 853 cm^{-1} foram observados modos vibracionais atribuídos ao estiramento C-H. A banda em 1028 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo C-O-C de éster e éter [154].

Uma significativa diminuição na intensidade das principais bandas foi observada para o espectro do rGO comparado ao espectro do GO, indicando que a maioria dos grupos funcionais foram removidos pela ação da hidrazina [78, 152, 156, 157]. Este resultado está de acordo com o observado na análise termogravimétrica, que também indicou uma satisfatória redução pela hidrazina.

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A estrutura e a morfologia das nanofolhas de GO e rGO foram avaliadas pela microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 3-5 mostra as micrografias de transmissão para o óxido de grafeno e para o óxido de grafeno reduzido.

As nanofolhas de óxido de grafeno (a) e óxido de grafeno reduzido (c) mostram um aspecto típico de papel de seda, característica de amostras de grafeno [95, 158, 159] com uma visão geral de uma nanofolha fina e transparente com a presença de rugas e bordas dobradas. Nas imagens de MET para a amostra de rGO é possível perceber que o aspecto de papel de seda foi mantido com a conservação das principais características morfológicas das nanofolhas após a redução química com hidrazina.

As imagens (b) e (d), com maior ampliação, permitem visualizar regiões da borda e do centro das nanofolhas com diferentes números de camadas empilhadas de grafeno, contendo ambas as amostras cerca de 2 a 5 camadas. As nanofolhas das amostras de GO e de rGO possuem largura média da ordem de $10\text{ }\mu\text{m}$.

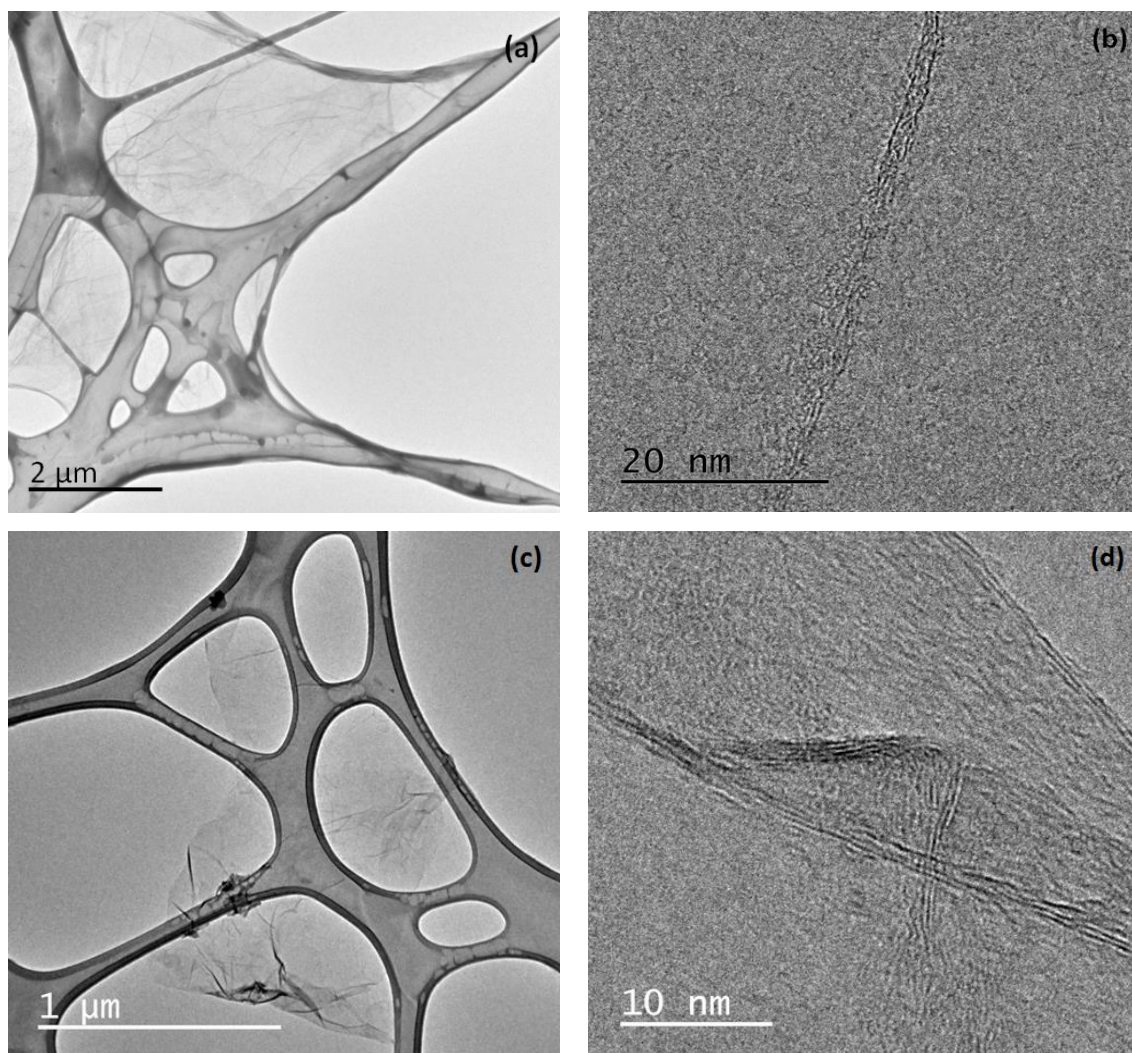


Figura 3-5: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanofolhas de grafeno: (a) e (b) óxido de grafeno; (c) e (d) óxido de grafeno reduzido.

3.2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Figura 3-6 mostra as imagens de microscopia de força atômica das nanofolhas de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e seus respectivos perfis topográficos. A espessura das nanofolhas de GO e rGO foram determinadas pela medida dos seus perfis de altura (Δz). AFM é uma técnica comumente utilizada para medir a altura relativa de grafenos sobre substratos, e assim, determinar o número de camadas presentes na amostra, característica indicativa do grau de esfoliação de amostras de GO dispersas em solvente [160, 161].

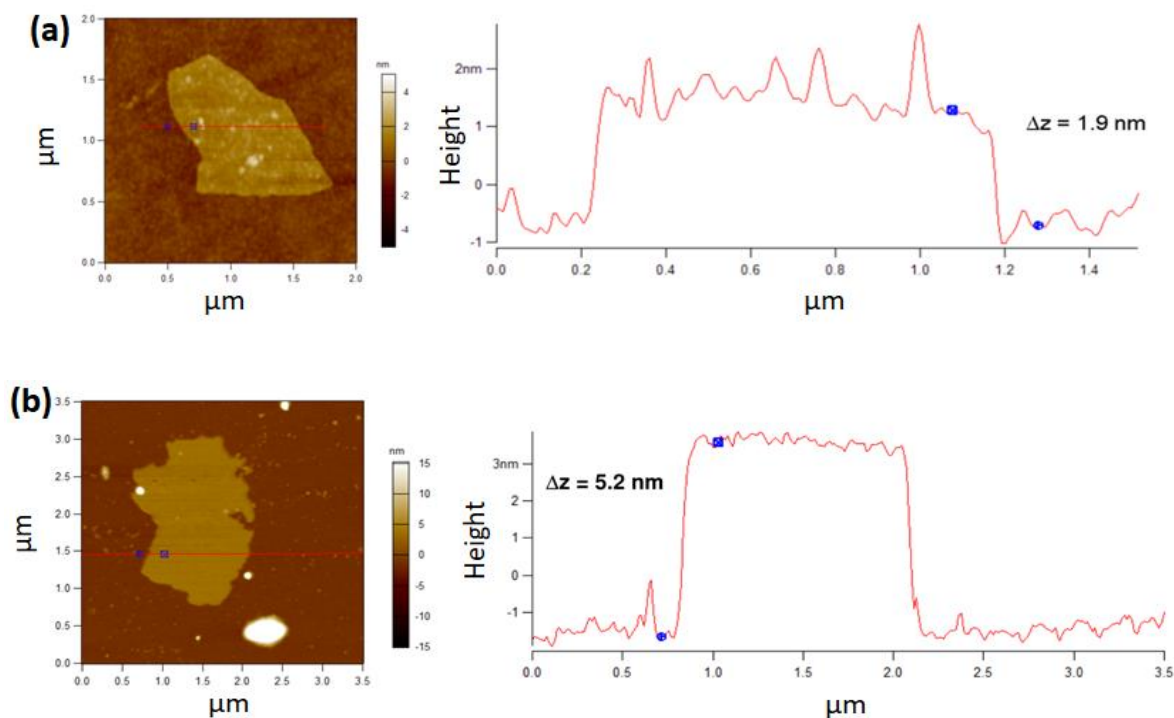


Figura 3-6: Imagens de microscopia de força atômica com respectivo perfil de altura das amostras de (a) óxido de grafeno e (b) óxido de grafeno reduzido.

O processo obtenção do óxido de grafeno através da esfoliação do óxido de grafite (GrO) em água por tratamento com ultrassom permite a obtenção de GO de uma, duas, três ou poucas camadas (<10) [162]. A imagem de AFM do GO obtido (Figura 3-6 (a)) revela uma espessura uniforme de aproximadamente 1,9 nm entre o substrato de silício e as nanofolhas. Através destes resultados, estimou-se que essas nanoestruturas apresentam em média entre 1-6 camadas gráficas. Este resultado indica que o GO foi efetivamente esfoliado, pois está de acordo com dados previamente publicados na literatura e que mostram que valores nessa ordem de grandeza podem ser atribuídos a amostras com uma ou poucas camadas de grafeno [115, 151, 162, 163]. Estudos sistemáticos de medidas de AFM predizem que o espaço intercalar em poucas camadas de grafeno é de 0,34 nm, correspondentes à espessura da nanofolha [164]. Já o GO tem uma espessura maior que este valor devido à presença de grupos oxigenados ligados covalentemente na estrutura do material [90, 151, 161].

O processo de redução química do óxido de grafeno para óxido de grafeno reduzido, utilizando a hidrazina, remove os grupos funcionais oxigenados do GO, provocando a agregação e precipitação das nanofolhas, o que ocorre devido ao

reestabelecimento parcial das ligações conjugadas do grafeno [95]. Esta agregação justifica o maior valor de espessura encontrado para o rGO (Figura 3-6 (b)), quando comparado ao GO.

3.2.5. Difração de Raios X (DRX)

Pela técnica de difração de raios X foi possível determinar, quantitativamente, o número médio de camadas das amostras de grafite, GO e de rGO, bem como a distância interplanar entre as nanofolhas destes materiais, a qual é proporcional ao grau de oxidação/esfoliação do material. Foram comparados difratogramas de três amostras: grafite utilizado no processo de síntese, óxido de grafeno, e óxido de grafeno reduzido quimicamente. A Figura 3-7 mostra os difratogramas de raios X obtidos para estas amostras.

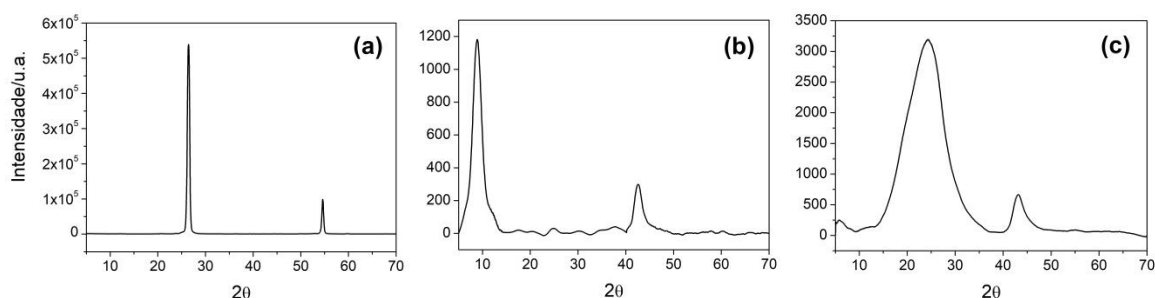


Figura 3-7: Difratogramas de raios X de pó das amostras de (a) grafite (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido.

Analisando o difratograma do grafite (Figura 3-7 (a)), observa-se claramente a presença de dois picos em $26,4^\circ$ e $54,5^\circ$, relativos aos planos (002) e (004) do grafite [108], cujo espaçamento interplanar corresponde a 0,34nm, calculado utilizando a Lei de Bragg.

O difratograma do GO apresentam uma diferença quando comparado ao do material inicial, devido ao aparecimento de um pico em $2\theta=9^\circ$ (Figura 3-7 (b)), referente ao plano (002) do GO, indicando que houve a oxidação do material de partida devido ao aumento do espaçamento entre os planos gráfiticos para aproximadamente 0,98 nm [163]. Este aumento do espaçamento está relacionado à intercalação de moléculas de água e de grupos funcionais oxigenados, os quais apresentam-se como o principal fator para o aumento das distâncias interatômicas do GO, seguido dos defeitos estruturais [118]. Este resultado corrobora com o observado por AFM que mostrou uma espessura

média de 1,9 nm para a amostra de GO. Tal resultado indica que o grafite foi transformado em óxido de grafeno e que a maioria dos grupos oxigenados estão quimicamente ligados na superfície das nanofolhas de grafeno depois da oxidação. Observa-se também um pico menos intenso em 43° referente ao plano (100) de estruturas gráficas [108].

Após a dispersão e redução do GO pode-se notar no difratograma do rGO (Figura 3-7 (c)) dois picos, um mais intenso e largo centrado em aproximadamente 24° e outro em 43° referentes aos planos de (002) e (100) de estruturas gráficas. Esse aumento na largura do plano (002) pode ser relacionado a um empilhamento irregular do grafeno quando da sua reorganização no estado sólido após o processo de redução [108]. Além disso, o pico largo centrado em $2\theta = 24^\circ$ corresponde a uma distância entre as nanofolhas de rGO de 0,37 nm, indicando que o processo de redução ocorreu satisfatoriamente e que o desaparecimento de uma grande quantidade de grupos oxigenados existentes na superfície das nanofolhas de GO foram ocasionados pela ação da hidrazina, levando a uma conseqüente diminuição do espaço interplanar do GO para o rGO.

3.2.6. Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma das principais técnicas de caracterização do grafeno em suas diversas formas [165]. As principais bandas de espalhamento Raman observadas para nanomateriais de carbono são as bandas D e G. A banda D é associada à desordem da estrutura gráfica e aparece normalmente em espectros de grafeno devido a defeitos estruturais, oriundos do processo de síntese e etapas posteriores de funcionalização. A banda G é associada à estrutura hexagonal, com elevado grau de organização, dos materiais gráficos. A Figura 3-8 mostra o espectro Raman na faixa entre 500 e 3500 cm^{-1} para o GO e rGO.

Ao analisar os espectros Raman é possível verificar a presença das bandas características de materiais gráficos, como as bandas D, G, D', G' e D+G. A banda D, centrada em aproximadamente 1350 cm^{-1} é associada ao efeito de defeitos como o de borda, cujas ligações incompletas elevam ainda mais a intensidade dessa banda, e também a falhas na estrutura gráfica (ligações sp^2) [166]. A posição e intensidade da banda G, normalmente centrada em aproximadamente 1580 cm^{-1} , podem fornecer informações referentes ao grau de grafitação da amostra (modos de estiramento C=C

das estruturas grafíticas), onde deslocamentos para maiores números de onda indicam diminuição no grau de grafitização, e o alargamento da mesma indica uma maior heterogeneidade ou desordem da estrutura [167, 168]. Já a banda G', observada em aproximadamente 2700 cm^{-1} , pode ser diretamente relacionada à organização estrutural no plano bidimensional do grafeno, sendo característica de materiais grafíticos [169, 170]. Observa-se ainda a banda D' e a banda D+G bastante comuns em grafenos [171, 172].

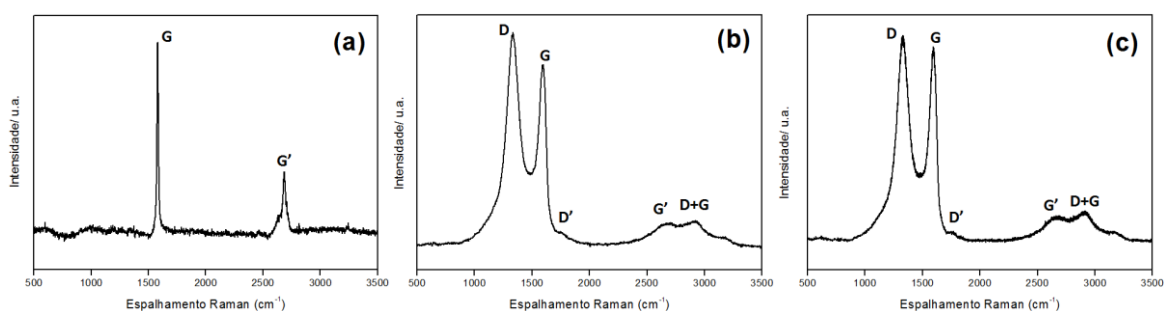


Figura 3-8: Espectro de espalhamento Raman para o grafite (a), óxido de grafeno (b) e óxido de grafeno reduzido (c).

Na Figura 3-8 (a), a banda G encontra-se bem definida em 1580 cm^{-1} e praticamente não se visualiza a banda D, devido à elevada qualidade estrutural do grafite, cuja organização pode ser verificada pela presença da banda G', em 2685 cm^{-1} . As amostras de GO e rGO apresentam bandas D e G intensas, cuja razão entre as intensidades das duas bandas (ID/IG) diminui de 1,17 (GO) para 1,05 (rGO), indicando que houve a restauração parcial da rede hexagonal do grafite e a diminuição dos defeitos com a remoção de parte dos grupos oxigenados pela redução química com a hidrazina.

3.2.7. Condutividade Elétrica

Foram realizadas medidas de resistência e condutividade elétrica do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido utilizando o método da sonda quatro pontas, uma vez que os nanomateriais de carbono utilizados na preparação de eletrodos para capacitores eletroquímicos devam fornecer elevados valores de condutividade elétrica.

Para a amostra de GO foi verificado uma resistividade elétrica de $61,9\ \Omega\text{ cm}^{-1}$, o que leva a um valor médio de condutividade elétrica de $0,016\text{ S cm}^{-1}$, resultado que pode ser atribuído às características de isolante elétrico [98] devido aos defeitos introduzidos na rede pelo processo de oxidação química, como ligações de ácidos

carboxílicos, hidroxilas, cetonas, epóxidos e água adsorvida na estrutura do material. Tais defeitos introduzem ligações do tipo sp^3 , deixando a estrutura rugosa e com dobras, diminuindo assim a mobilidade eletrônica.

Já amostra rGO exibiu um valor de resistividade elétrica de $0,40 \Omega \text{ cm}^{-1}$ e condutividade elétrica de $2,45 \text{ S cm}^{-1}$, indicando que houve a remoção dos grupos funcionais oxigenados no processo de redução e diminuição da distância interplanar das nanofolhas, restaurando parcialmente sua condutividade elétrica. Este resultado indica que o rGO é um material adequado para a aplicação em eletrodos de capacitores eletroquímicos, visto que nanomateriais de carbono para aplicação em capacitores apresentam valores de condutividade da ordem de 0,3 até $11,5 \text{ S cm}^{-1}$ [78, 173].

3.3. Eletrodos

Interações efetivas entre o eletrodo de carbono e o eletrólito composto por líquido iônico podem melhorar o desempenho eletroquímico dos supercapacitores, em particular, os grupos funcionais oxigenados no eletrodo de carbono podem envolver uma interação interfacial substancial com o eletrólito, como tendo sido demonstrado tanto experimentalmente como teoricamente [17, 87, 174-176].

Visando melhorar a compatibilidade entre o eletrodo de rGO e o líquido iônico, o óxido de grafeno foi incorporado ao LI para aumentar a condutividade iônica. Esta ideia baseia-se no fato de que a capacitância elétrica da dupla camada vem da adsorção de íons na superfície dos eletrodos, sendo necessário, portanto, adaptar a química dos eletrólitos, onde LIs intercalados em materiais de grafeno podem melhorar a molhabilidade da superfície dos materiais, levando à melhoria do comportamento capacitivo. Além disso, a incorporação do líquido iônico ao material do eletrodo vem sendo proposta na literatura [19, 20] visando melhorar a compatibilidade do material do eletrodo com o eletrólito.

3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A qualidade dos eletrodos foi analisada por MEV, a fim de verificar a morfologia e a homogeneidade do rGO para a utilização em supercapacitores. Imagens de MEV do eletrodo juntamente com o eletrólito compósito (supercapacitor) são apresentadas na Figura 3-9.

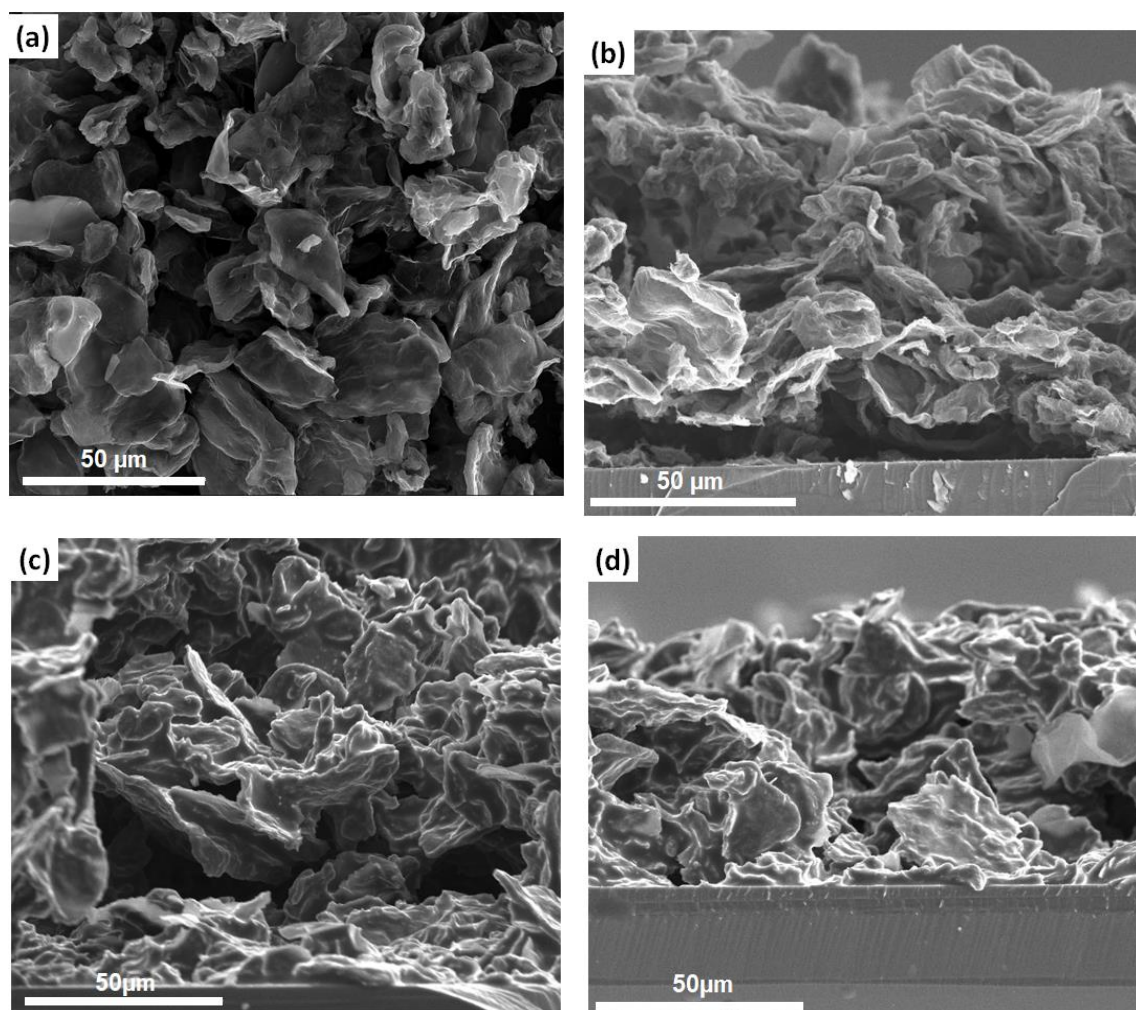


Figura 3-9: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do eletrodo rGO preparados sobre substrato de aço inox: (a) Imagem da superfície do filme e (b) do perfil do filme. Imagens de um eletrodo rGO, depois de ser molhado com LI-GO, depositado em substrato de aço inoxidável: (c) Imagem da superfície do filme e (d) da vista em corte.

Analisando as imagens da superfície do eletrodo (Figura 3-9 (a)), é possível verificar que as nanofolhas de rGO estão interconectadas, sendo sobrepostas, dobradas ou torcidas, formando uma espécie de emaranhado de folhas, e com boa cobertura formando uma superfície de carbono condutora, a qual é extremamente importante para obtenção de altos valores de capacitância. As imagens obtidas em perfil (Figura 3-9 (b)), mostram uma estrutura aberta formada por finas folhas com algumas estruturas entrelaçadas e em camadas, as quais podem contribuir para uma alta área superficial acessível aos íons do eletrólito, o que torna o eletrodo de rGO bastante favorável para a aplicação em capacitores eletroquímicos.

Através das imagens da superfície e da seção transversal do sistema rGO/LI-GO contendo o eletrodo de rGO e o eletrólito compósito do líquido iônico trietilsulfônio bis(trifluorometilsulfonyl)imida incorporado ao óxido de grafeno, (Figura 3-9 (c) e (d)), é possível verificar que as nanofolhas de rGO do eletrodo encontram-se interconectadas com o eletrólito compósito LI-GO, permitindo a permeação do líquido iônico através das camadas de grafeno, o que potencializa a condutividade do material, a qual é extremamente importante para obtenção de altos valores de capacitância. Pode-se notar também que houve a molhabilidade do eletrodo de rGO pelo eletrólito compósito, sugerindo que a incorporação do óxido de grafeno no líquido iônico contribuiu para o recobrimento do eletrodo.

3.4. Caracterização do óxido de grafeno reduzido na presença de LI

3.4.1. Análise Termogravimétrica

A Figura 3-10 apresenta as curvas TG e DTG para o líquido iônico utilizado na síntese do rGO/LI e o óxido de grafite após a etapa de oxidação.

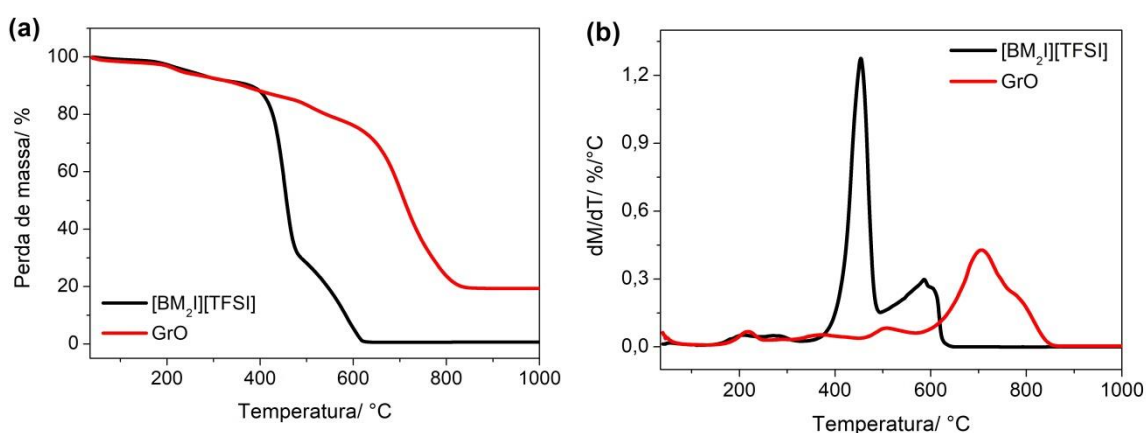


Figura 3-10: Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras óxido de grafite e para o LI $[BM_2I][TFSI]$.

O grafite oxidado mostrou três perdas de massa entre 200 e 600 °C, com máximos em 218, 372 e 508 °C, que se referem à remoção dos grupamentos oxigenados (hidroxilas, carboxilas e epóxi) presentes nessas amostras, à remoção dos resíduos de permanganato de potássio e ácido provenientes da etapa de oxidação [89, 113] e à presença de impurezas (quartzo), na amostra original de grafite e que foram carregadas até o fim do processo. A perda de massa observada entre 600 e 900 °C é atribuída à combustão do esqueleto carbônico da estrutura gráfitica [177], cuja estabilidade é

inferior à da grafite pura. Tais resultados evidenciam a efetiva oxidação da grafite e intercalação dos grupos oxigenados em sua estrutura.

O líquido iônico [BM₂I][TFSI] apresenta estabilidade térmica até 380°C apresentando dois eventos de perda de massa, sendo a primeira decomposição com máximo em 454 °C a segunda decomposição com máximo em 586 °C, as quais são dependentes da estrutura do cátion e do ânion [178].

A Figura 3-11 apresenta as curvas TG e DTG para os compósitos rGO/LI sintetizados neste trabalho.

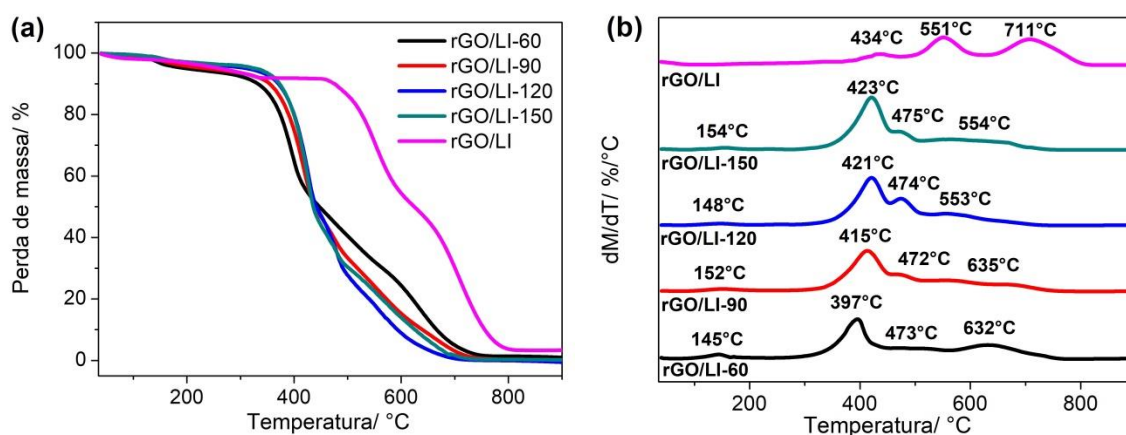


Figura 3-11: Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras de rGO/LI.

Os compósitos rGO/LI-60, rGO/LI-90, rGO/LI-120 e rGO/LI-150 apresentaram um evento de perda de massa mais definido, seguido de dois processos de perda com sobreposição de regiões. Uma perda de massa inicial de cerca de 4 % em aproximadamente 150 °C é observada em todos os compósitos, evidenciando que uma quantidade significativa dos grupos oxigenados foram removidos pelo processo de redução térmica [118]. Para todas as amostras verifica-se também que houve um aumento gradativo da temperatura máxima de decomposição dos compósitos à medida em que se aumenta a quantidade de LI em sua composição original antes do tratamento em microondas.

Para os compósitos rGO/LI-60 e rGO/LI-90, onde há maior massa de óxido de grafeno inicial, observa-se uma perda de massa em 632 e 635°C, respectivamente, que pode ser atribuída à decomposição da estrutura gráfica não modificada por LI. Já para as amostras rGO/LI-120 e rGO/LI-150, onde há maior quantidade do líquido iônico inicial, observa-se uma perda de massa em 553 e 554 °C que pode ser proveniente da

decomposição do óxido de grafeno reduzido, cuja menor estabilidade se relaciona à a um nanomaterial modificado por LI na estrutura do compósito.

As perdas de massa em 397, 415, 421 e 423°C para os compósitos rGO/LI-60, rGO/LI-90, rGO/LI-120 e rGO/LI-150 respectivamente, podem estar relacionadas à perda da estabilidade dos componentes modificados do líquido iônico pelo processo de degradação, juntamente com o óxido de grafeno reduzido, resultando em uma nova temperatura de decomposição. Todas as amostras tiveram porcentagens de resíduo abaixo de 1 %, indicando que toda a amostra foi decomposta na análise.

A análise termogravimétrica do compósito rGO/LI, que foi obtido por mistura sem uso de micro-ondas e com redução por hidrazina, apresentou um evento de perda de massa menos pronunciado, seguido de dois processos de maior perda. A perda de massa em aproximadamente 434 °C pode estar relacionada à perda de massa do líquido iônico, que apresenta máximo de decomposição em 454 °C. Já as perdas observadas em 551 e 771°C podem ser atribuídas à decomposição do óxido de grafeno reduzido.

A análise da estabilidade térmica do material dos eletrodos do dispositivo é de grande importância, pois influencia diretamente nos parâmetros do capacitor, como a temperatura de operação e a interação do eletrólito com o material do eletrodo [16, 179].

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Dentre os compósitos rGO/LI sintetizados, o rGO/LI-150 mostrou resultados mais promissores para a aplicação como eletrodos, tendo então sua morfologia avaliada por MET. A Figura 3-12 (a) mostra uma nanofolha fina e transparente com a presença de rugas, um aspecto típico de papel de seda, característica de amostras de grafeno [95, 158, 161], e a presença de nanopartículas em sua superfície, associadas ao LI [BM₂I][TFSI]. A imagem (b), com maior ampliação, permite visualizar regiões do centro da nanofolha com diferentes números de camadas empilhadas de grafeno, contendo aproximadamente 10 camadas, se aproximando de uma estrutura gráfica.

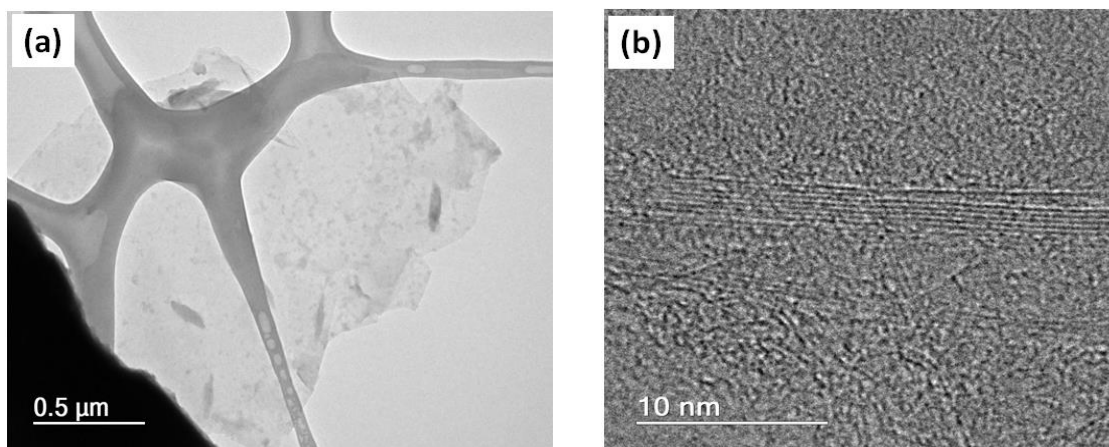


Figura 3-12: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do composto rGO/LI-150.

3.4.3. Espectroscopia de espalhamento Raman

O espectro Raman para os compostos rGO/LI-150 e rGO/LI são apresentados na Figura 3-13 (a) e (b), respectivamente. Vários pontos nas amostras foram medidos. As principais bandas características de materiais gráfiticos foram observadas em ambos os espectros, como as bandas D, G e G'.

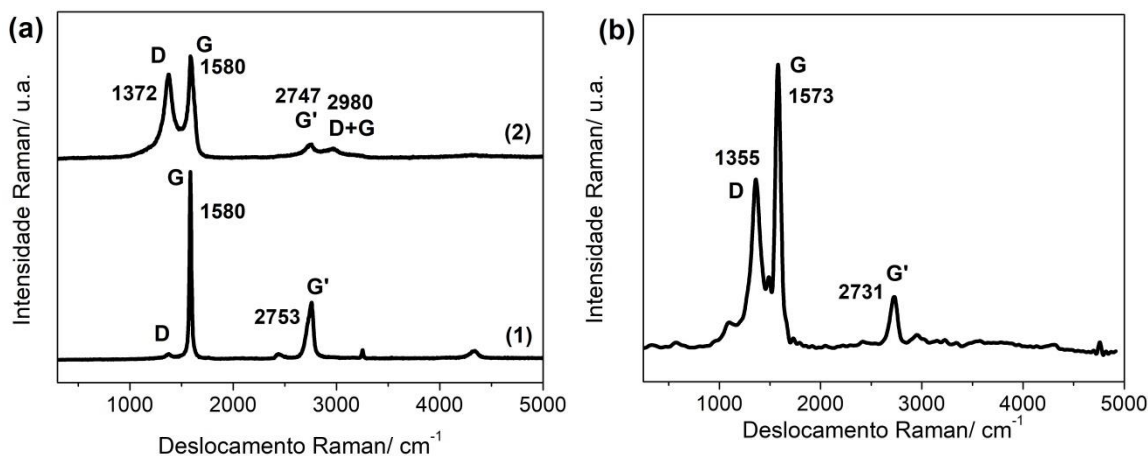


Figura 3-13: Espectros Raman das amostras rGO/LI-150 em dois pontos (a) e rGO/LI (b).

No espectro (1) da Figura 3-13 (a) a banda G encontra-se bem definida em 1580 cm^{-1} e praticamente não se visualiza a banda D, devido à elevada qualidade estrutural do grafite, cuja organização estrutural pode ser verificada pela presença da banda G', em 2753 cm^{-1} . Já no espectro (2) observa-se a banda D, em 1372 cm^{-1} , a qual é associada a falhas na estrutura gráfitica (ligações sp^2) e ao efeito de borda, cujas ligações

incompletas elevam ainda mais a intensidade dessa banda [166], e a banda D+G bastante comum em grafenos [171, 172]. Considerando que o espectro (1) representa 75 % dos pontos coletados, pode-se inferir que o compósito rGO/LI-150 representa um grafeno com poucos defeitos em sua estrutura.

O espectro Raman do compósito rGO/LI (Figura 3-13 (b)) mostra a banda D em 1355 cm^{-1} , a banda G em 1573 cm^{-1} e a banda G' em 2731 cm^{-1} . A menor intensidade da banda D aliada à maior intensidade da banda G evidencia um maior grau de grafitação deste compósito, com baixa desordem na sua estrutura, o que pode ser observado também pela presença da banda G', diretamente relacionada à organização estrutural no plano bidimensional do grafeno, característica de materiais grafiticos. A razão entre as intensidades das duas bandas (ID/IG) observada foi de 0,59 indicando um baixo grau de desordem do grafeno presente nesta estrutura.

Comparando os espectros Raman obtidos, observa-se um deslocamento para menores números de onda das bandas D (de 1372 para 1355 cm^{-1}) e G (de 1580 para 1573 cm^{-1}) dos compósitos rGO/LI-150 para rGO/LI respectivamente. Essa mudança sugere uma diminuição no tamanho médio dos domínios sp^2 com a redução do rGO esfoliado [180], e pode ser explicado considerando que mais domínios grafiticos foram criados, os quais são menores em tamanho no caso do rGO/LI em comparação aos que estão presentes no rGO/LI-150.

3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A qualidade dos compósitos rGO/LI sintetizados foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, a fim de verificar a morfologia e a homogeneidade dos mesmos. Imagens de MEV representativas dos compósitos rGO/LI-60, rGO/LI-90, rGO/LI-120, rGO/LI-150 e rGO/LI são apresentadas na Figura 3-14.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura do compósito rGO/LI-60 (Figura 3-14 (a)) mostrou uma estrutura fortemente interconectada de nanofolhas de grafeno, o que pode funcionar como uma barreira impedindo a molhabilidade do eletrodo pelo eletrólito. Já o compósito rGO/LI-150 (Figura 3-14 (d)) quando comparado ao primeiro, mostra uma estrutura de nanofolhas de grafeno fracamente interconectadas, evidenciando que uma morfologia 3D desordenada pode ser obtida após o processo de expansão/redução térmica do óxido de grafite via micro-ondas na presença do LI.

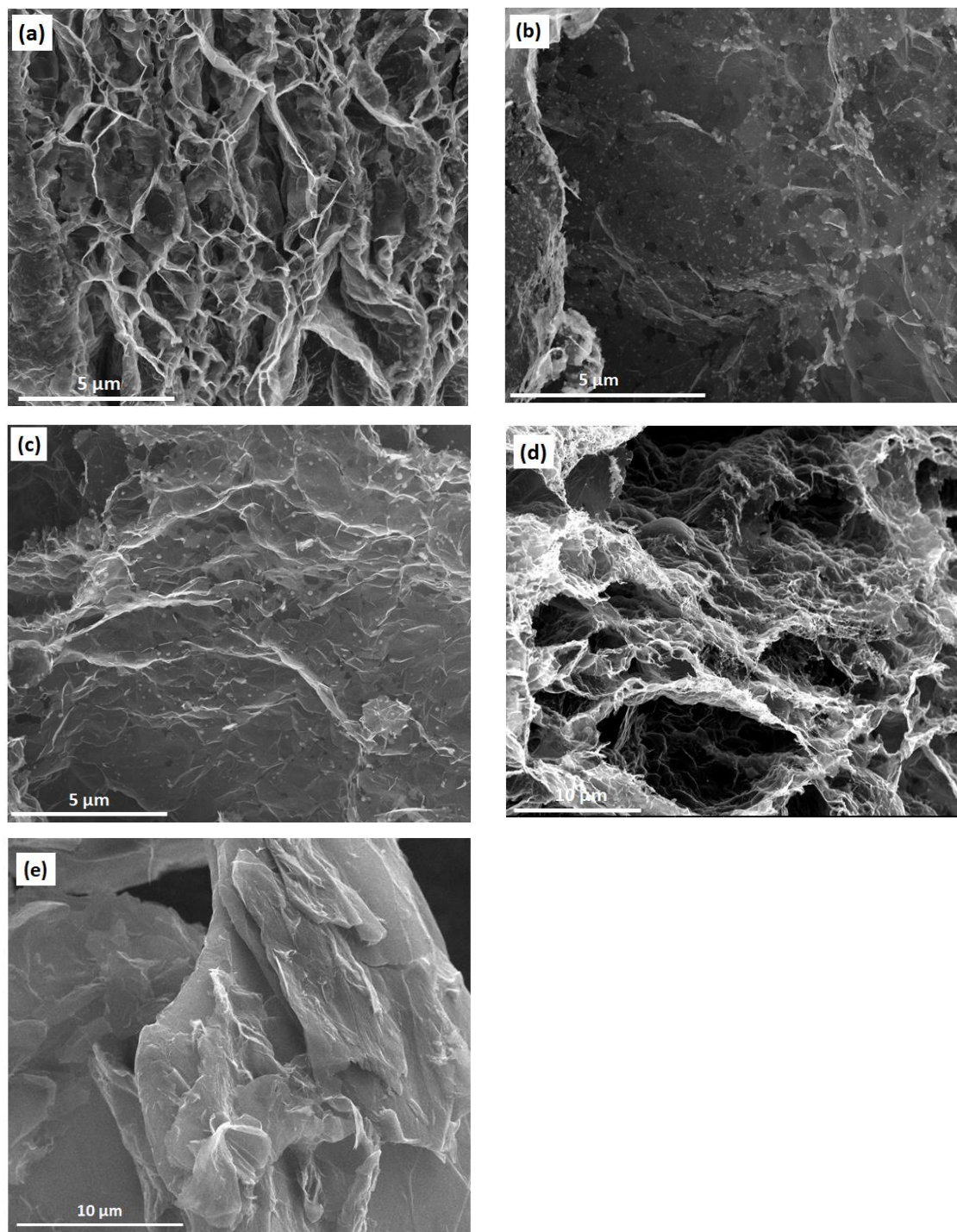


Figura 3-14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos (a) rGO/LI-60, (b) rGO/LI-90, (c) rGO/LI-120, (d) rGO/LI-150 e (e) rGO/LI.

Os compósitos rGO/LI-90 e rGO/LI-120, mostrados nas Figura 3-14 (b) e (c), respectivamente, mostram nanofolhas de grafeno com defeitos em suas superfícies, os quais podem aumentar a molhabilidade dos eletrodos pelo eletrólito, agindo como passagem deste entre as nanofolhas. É possível verificar também a presença de

nanopartículas provenientes da decomposição do LI [BM₂I][TFSI] na superfície das nanofolhas, que podem aumentar a compatibilidade química com o eletrólito.

As imagens de MEV obtidas para o compósito rGO/LI (Figura 3-14 (e)) mostraram uma superfície rugosa e uma estrutura compactada com nanofolhas sobrepostas, o que pode impedir a permeação do líquido iônico através das camadas de grafeno.

Para todas as amostras, o ajuste da relação proporcional do GrO e LI [BM₂I][TFSI], bem como as condições de operação do micro-ondas na etapa de redução/expansão podem ser um fator chave para o controle morfológico. E no caso do rGO/LI, um ajuste na proporção da hidrazina e na temperatura pode impedir o empilhamento do grafeno no processo de redução.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

Líquidos iônicos e eletrólitos compósitos

4. LÍQUIDOS IÔNICOS E ELETRÓLITOS COMPÓSITOS

Neste tópico serão apresentadas e discutidas as principais propriedades de cada líquido iônico selecionado, visando identificar dentre as amostras as que apresentam maior potencial para o emprego como eletrólito em capacitores eletroquímicos. A caracterização dos líquidos iônicos (LI) foi realizada por termogravimetria, voltametria de varredura linear e espectroscopia de impedância.

Os líquidos iônicos empregados neste trabalho foram selecionados previamente de acordo com dados da literatura e justificada por estudos preliminares, feitos pelo Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes (GMPM), no que diz respeito às suas características satisfatórias quando empregados como eletrólitos em capacitores eletroquímicos [16, 31, 33]. Foram estudados ao todo quatro tipos diferentes de LI com diferentes tipos de cátions: trietilsulfônio bis(trifluorometilsulfonil)imida $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$, 1-etil-3-metil-imidazólio tetrafluorborato $[\text{EMI}][\text{BF}_4]$, 1,2-dimetil-3-propil-imidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida $[\text{M}_2\text{PI}][\text{TFSI}]$ e 1-metil-3-butil-imidazólio bis(fluorosulfonil)imida $[\text{MBI}][\text{FSI}]$.

4.1. Análise Termogravimétrica (TG)

O estudo por termogravimetria dos líquidos iônicos é relevante para determinar o intervalo de temperatura na qual estes materiais são estáveis termicamente. A Figura 4-1 mostra as curvas TG e DTG para as diversas amostras estudadas.

As amostras $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$, $[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ e $[\text{M}_2\text{PI}][\text{TFSI}]$ seguiram o mesmo perfil de decomposição com perda de massa em apenas uma etapa bem definida. O líquido iônico $[\text{MBI}][\text{FSI}]$ apresentou decomposição em mais de uma etapa, como se pode observar na sua curva DTG (Figura 4-1 (b)), que mostra dois picos muito próximos indicando que essa amostra decompõe em duas etapas. Diferenças de temperatura no início de cada perda foram observadas para os LIs $[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ e $[\text{MBI}][\text{FSI}]$ (Figura 4-1 (d)).

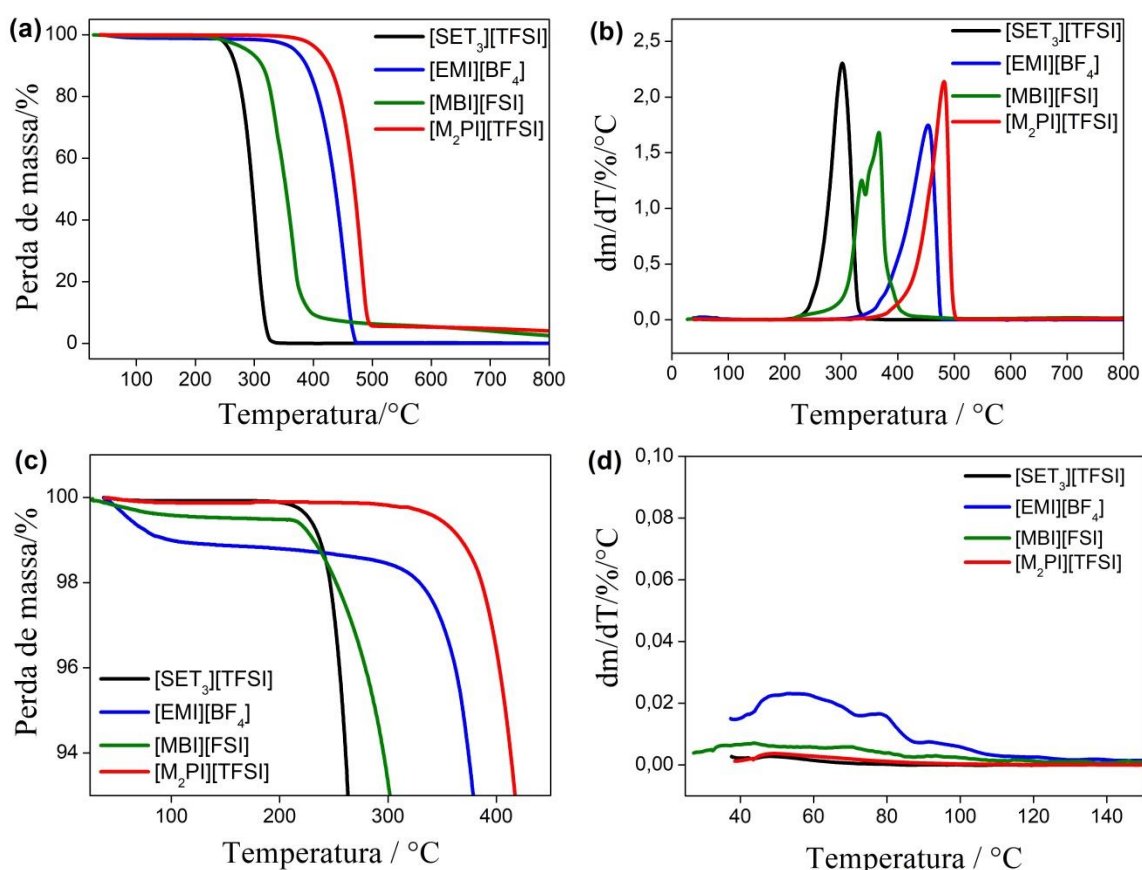


Figura 4-1: Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras de líquidos iônicos. (c) e (d) Ampliação das curvas TG (0 - 450 °C) e DTG (25 - 150 °C) respectivamente.

A análise por termogravimetria dos LIs permite observar que todas as amostras apresentam alta estabilidade térmica, até 300°C. A Tabela 2 mostra os dados de estabilidade térmica obtidos das curvas TG.

Tabela 2: Dados de degradação térmica dos diferentes líquidos iônicos, obtidos das curvas de TG e DTG.

Amostra	Limite de estabilidade térmica (°C)*	T _{max} (°C)**
[SET ₃][TFSI]	240	315
[EMI][BF ₄]	280	452
[MBI][FSI]	240	367
[M ₂ PI][TFSI]	320	480

*Temperatura de início de decomposição na curva TG (onset), **Temperatura de máximo na curva DTG.

Pode-se observar pela derivada da TG, que a temperatura onde a velocidade de decomposição atinge um máximo varia em cada amostra. De acordo com a análise

termogravimétrica (Figura 4-1 (a e b)), a estabilidade dos LIs segue a ordem [SET₃]<[MBI]<[EMI]<[M₂PI], onde as amostras que possuem cátions cíclicos imidazólios ([MBI], [EMI], [M₂PI]) apresentaram os maiores intervalos de estabilidade térmica, seguida pelo cátion sulfônio. Dentro desta faixa, o ânion TFSI apresentou a maior estabilidade térmica.

A Figura 4-1 (c e d) mostra a ampliação das curvas TG e DTG, com a perda de massa dos LIs até o início das suas respectivas degradações. Todas as amostras apresentaram perda inferior a 0,1%, com exceção do [EMI][BF₄] o qual mostrou uma perda de 1%, proveniente da presença de água na amostra. Tais porcentagens são fatores relevantes para a estabilidade eletroquímica, e consequente aplicação em capacitores eletroquímicos.

4.2. Voltametria de Varredura Linear

O estudo através da voltametria de varredura linear tem por objetivo determinar a faixa de potencial em que cada líquido iônico é estável eletroquimicamente, ou seja, onde processos de oxidação ou redução não são significativos. Para avaliar a faixa de estabilidade eletroquímica dos LIs, os potenciais de oxidação ($E_{\text{anódico}}$) e redução ($E_{\text{catódico}}$) das amostras são determinados em relação a um eletrodo de referência.

Para estabelecer a janela eletroquímica dos LIs é necessário estabelecer um valor limite de densidade de corrente [45, 181]. Logo, pode-se determinar os potenciais de oxidação e de redução quando a densidade de corrente atinge esse valor limite. Em trabalhos descritos na literatura têm-se estabelecido valores entre 0,1 e -1,0 mA cm⁻² [182-184]. O valor limite de densidade de corrente de 0,1 mA cm⁻² foi utilizado neste estudo por ser muito recorrente em trabalhos relacionados à aplicação de LIs em capacitores eletroquímicos [45, 183]. A Figura 4-2 mostra os voltamogramas obtidos para os LI estudados.

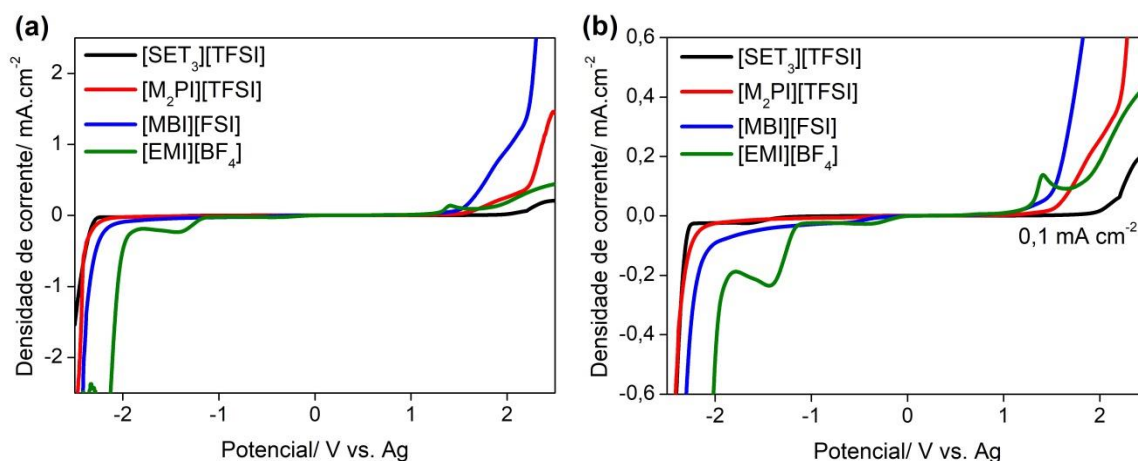


Figura 4-2: Voltamogramas de varredura linear para as amostras de líquidos iônicos. Região de densidade decorrente de $-2,5$ a $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (a). Ampliação da região de densidade de corrente de $-0,6$ a $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ (b).

Os líquidos iônicos apresentam ampla faixa de estabilidade eletroquímica, atingindo valores entre 4 e 8 V [41, 184], o que faz destes materiais aplicáveis ao desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia mais seguros e estáveis. Fatores relevantes para a obtenção de amplas janelas de estabilidade eletroquímica e que podem influenciar diretamente o desempenho eletroquímico dos líquidos iônicos são a natureza do cátion e do ânion, e a quantidade de água presente na amostra, onde o aumento deste valor reduz de forma significativa a estabilidade do LI [181].

A Tabela 3 mostra os potenciais limites de oxidação e redução dos líquidos iônicos estudados.

Tabela 3: Limite de estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos estabelecido a uma densidade de corrente de corte de $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$.

Líquido Iônico	$E_{\text{catódico}}$ (V)	$E_{\text{anódico}}$ (V)	Faixa de estabilidade total (V)
[SET ₃][TFSI]	- 1,8	2,0	3,8
[EMI][BF ₄]	- 1,2	1,2	2,4
[MBI][FSI]	- 1,4	1,2	2,6
[M ₂ PI][TFSI]	-2,2	1,4	3,6

Observa-se pelas curvas de voltametria que para todas as amostras tanto a corrente anódica quanto a catódica aumentam sistematicamente à medida que a varredura em potencial é realizada. A Figura 4-2 permite avaliar também que dentre as

amostras estudadas, os LIs [SET₃][TFSI] e [M₂PI][TFSI] mostraram boa estabilidade eletroquímica, com valores superiores aos demais LIs. Tal propriedade é bastante relevante para aplicações destes LI como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos. Os dados de termogravimetria apresentados na seção 4.1 mostraram que o líquido iônico [EMI][BF₄] apresentou a maior porcentagem de água dentre todos os outros, justificando, então, a sua menor estabilidade eletroquímica.

4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica poderosa empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos. A técnica baseia-se na aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável [185]. As medidas são realizadas em uma faixa de frequências, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo.

O diagrama de Nyquist para o líquido iônico [MBI][FSI] é mostrado na Figura 4-3. Os diagramas dos outros líquidos iônicos não serão mostrados, uma vez que apresentaram um comportamento muito semelhante ao descrito na figura abaixo. Pequenas diferenças no valor de inclinação da reta para as diferentes temperaturas e amostras estudadas foram observadas.

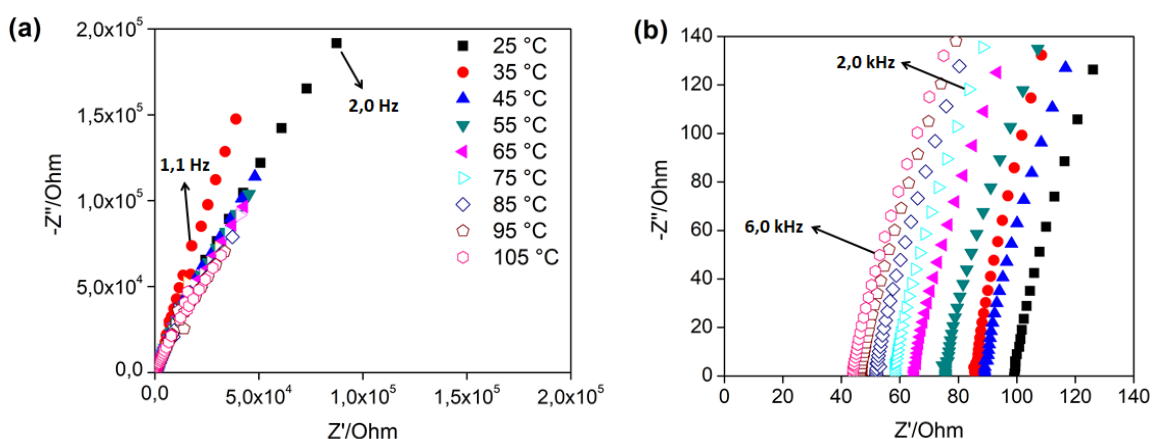


Figura 4-3: (a) Diagrama de Nyquist do líquido iônico [MBI][FSI] no intervalo de temperatura de 25 a 105 °C. (b) Região de alta frequência do diagrama mostrado em (a).

A Figura 4-3 (b) mostra a região de altas frequências, ocorre a interseção com o eixo das abscissas e que está associado à resistência (R) de migração dos componentes do líquido iônico e entre os eletrodos quando um sinal alternado é aplicado na amostra.

À medida que a temperatura aumenta, o valor de resistência diminui devido à maior mobilidade das espécies iônicas quando estão aquecidas. Os valores de resistência (R) para cada temperatura obtidos diretamente dos diagramas de impedância (interseção das retas com o eixo x) foram utilizados no cálculo da condutividade de todos os líquidos iônicos utilizando a equação abaixo:

$$\sigma = \frac{L}{A} \times \frac{1}{R} \quad (1)$$

onde σ é a condutividade ($S\text{ cm}^{-1}$), L a espessura da amostra (cm), A é a área da amostra (cm^2) e R a resistência de migração dos íons no líquido iônico (ohm).

Os valores de condutividade nas diferentes temperaturas para todos os líquidos iônicos estudados estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Condutividade dos líquidos iônicos.

Temperatura (°C)	Condutividade (mS cm^{-1})			
	[SET ₃][TFSI]	[EMI][BF ₄]	[MBI][FSI]	[M ₂ PI][TFSI]
25	7,2	16,4	9,4	2,9
45	9,2	20,3	10,9	3,3
65	12,1	27,1	14,4	4,5
85	15,2	34,3	18,0	6,2
105	18,1	40,7	21,3	7,9

Parâmetros como viscosidade, densidade, tamanho dos íons e grau de dissociação influenciam a condutividade dos líquidos iônicos, entretanto identificar e avaliar a exata contribuição de cada parâmetro é uma tarefa complexa [186]. Segundo Suarez e colaboradores [187], a relação entre a condutividade e a estrutura dos líquidos iônicos demonstrou ser inversa à observada para a viscosidade, onde o aumento nas interações do tipo van der Waals entre as cadeias alquila ou ligações de hidrogênio entre as espécies iônicas leva uma diminuição na sua condutividade. Estas observações tornam-se bastante evidentes se levado em conta que o aumento dessas interações dificulta a mobilidade das espécies iônicas.

Os valores de condutividade iônica obtidos para os LIs estão de acordo com resultados previamente descritos na literatura, onde o mais baixo valor de condutividade iônica obtido está em concordância com o mais alto valor de viscosidade, e vice-versa, sendo 27,08 cP para [EMI][BF₄] [188], 24,5 cP para o [MBI][FSI] [189], 108,0 cP para

o $[M_2PI][TFSI]$ [190], e 30,0 cP para o $[SET_3][TFSI]$, ambos a 25 °C. Além disso, todos os valores de condutividade obtidos para as amostras estão de acordo com resultados previamente descritos na literatura [31, 188-191], exceto para o $[EMI][BF_4]$, que apresentou valor ligeiramente superior ao esperado (14 mS cm^{-1} a 25 °C).

A partir dos valores de condutividade nas diversas temperaturas estudadas, construiu-se o diagrama de Arrhenius para as quatro amostras, como mostrado na Figura 4-4. Observa-se por este diagrama que a condutividade das quatro amostras é fortemente dependente da temperatura, uma vez que os valores do logaritmo da condutividade aumentam de forma exponencial com a elevação da temperatura entre 25 e 105 °C.

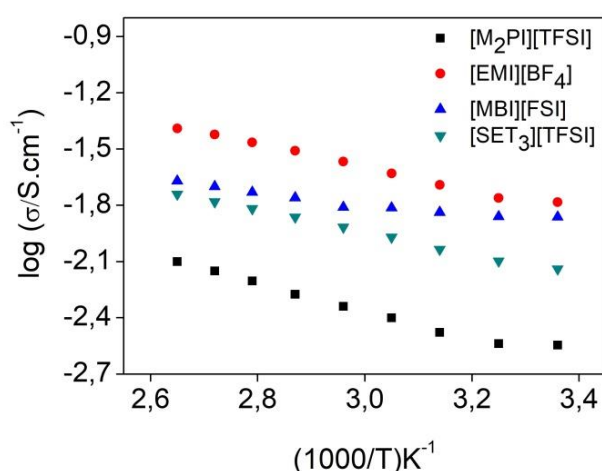


Figura 4-4: Diagrama de Arrhenius para os líquidos iônicos $[M_2PI][TFSI]$, $[EMI][BF_4]$, $[MBI][FSI]$ e $[SET_3][TFSI]$.

Através do diagrama de Arrhenius é possível verificar que o logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura apresenta um comportamento linear para as quatro amostras de líquidos iônicos estudadas neste trabalho. Este comportamento linear torna possível o ajuste destes dados experimentais com a equação de Arrhenius mostrada abaixo [192], viabilizando o cálculo da energia de ativação para que a condução iônica seja possível. A equação de Arrhenius é mostrada abaixo, onde em que σ é a condutividade, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

$$\ln\sigma = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

A energia de ativação para cada líquido iônico foi obtida pela regressão linear dos dados experimentais de logaritmo de condutividade em função do inverso da temperatura, cujos valores encontram-se sumarizados na Tabela 5.

Tabela 5: Energia de ativação para a condutividade dos líquidos iônicos.

Líquido Iônico	Energia de ativação / kJ/mol	Coefficiente de correlação linear r
[SET ₃][TFSI]	11,0	0,99
[EMI][BF ₄]	11,4	0,99
[MBI][FSI]	10,0	0,92
[M ₂ PI][TFSI]	12,9	0,97

A energia de ativação representa a energia necessária para romper a barreira energética e iniciar o movimento iônico e os valores estão usualmente na faixa de 10 - 40 kJ mol⁻¹ para líquidos iônicos [29].

Os resultados obtidos mostraram-se inversamente proporcionais à condutividade, sendo possível verificar que dentre os líquidos iônicos com cátions cíclicos, o tamanho dos ânions influencia este parâmetro, onde ânions menores necessitam superar uma energia de ativação menor para que ocorra a condução iônica. Além disso, a seguinte tendência para a energia de ativação pode ser observada: [M₂PI][TFSI] < [EMI][BF₄] < [SET₃][TFSI] < [MBI][FSI].

4.4. Eletrólitos compósitos

O estudo anterior permitiu a identificação dos candidatos mais adequados para aplicação como eletrólito em capacitores eletroquímicos. Entretanto, como é sabido, os LIs mostram uma desvantagem em relação a eletrólitos líquidos convencionais por apresentarem baixa condutividade [193]. Portanto, a fim de permitir a elaboração de um eletrólito mais estável dimensionalmente e com propriedades térmicas e eletroquímicas incrementadas, grafenos funcionalizados com grupos eletroquimicamente ativos (GO) foram incorporados aos líquidos iônicos, como detalhado na seção anterior deste capítulo. A escolha pelo desenvolvimento de um eletrólito compósito LI-GO é motivada pelas propriedades únicas de óxidos de grafeno [84, 194], tendo como desafio adicional a incorporação dessa classe de materiais em líquidos iônicos para a produção de eletrólitos com desempenho superior ao LI puro [195].

Esta seção tem o objetivo de apresentar um estudo das dispersões de GO nos LIs [M₂PI][TFSI], [EMI][BF₄], [MBI][FSI] e [SET₃][TFSI] no intuito de selecionar o melhor sistema para continuidade deste trabalho. Foram realizadas medidas de LSV e EIE, a fim de se verificar a melhor janela de estabilidade eletroquímica e o melhor valor de condutividade elétrica em diferentes temperaturas dentre os LIs-GO para aplicação como eletrólito compósito.

4.4.1. Testes de incorporação do GO em líquidos iônicos

Para verificar a incorporação do GO nos diferentes LIs caracterizados, dispersões contendo 1,0% em massa de óxido de grafeno foram preparadas. A Figura abaixo mostra as estruturas dos LIs utilizados e a fotografia das dispersões obtidas. Tais dispersões apresentaram estabilidade por um tempo superior a 2 meses.

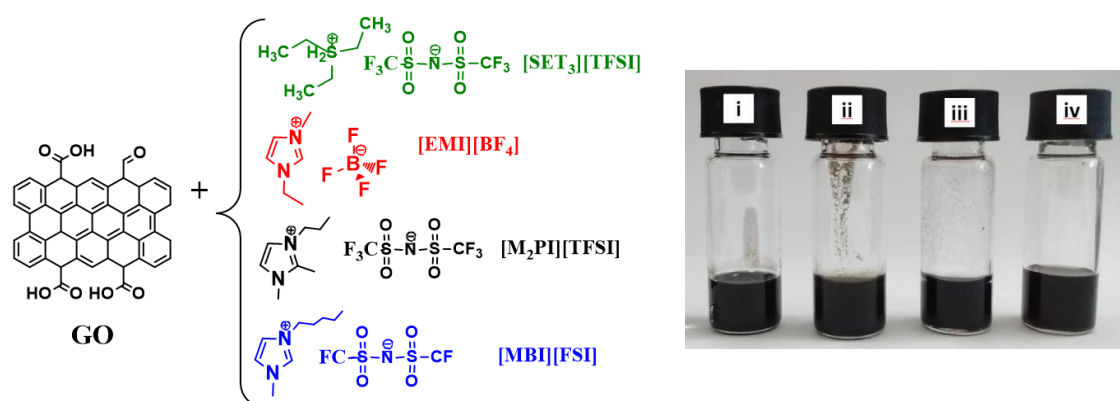


Figura 4-5: Estrutura e fotografia das dispersões de 1,0% de óxido de grafeno nos LIs (i) [SET₃][TFSI], (ii) [EMI][BF₄], (iii) [M₂PI][TFSI] e (iv) [MBI][FSI].

Os LIs [M₂PI][TFSI], [EMI][BF₄], [MBI][FSI] e [SET₃][TFSI] apresentaram boa dispersão do óxido de grafeno, como observado por dias....????.

4.5. Voltametria de Varredura Linear

O estudo dos eletrólitos compósitos por voltametria de varredura linear visou determinar a influencia do óxido de grafeno no intervalo de potencial no qual cada LI-GO permanece estável eletroquimicamente, além de verificar a ocorrência ou não de processos faradaicos. A Figura 4-6 mostra os voltamogramas obtidos para os eletrólitos compósitos estudados.

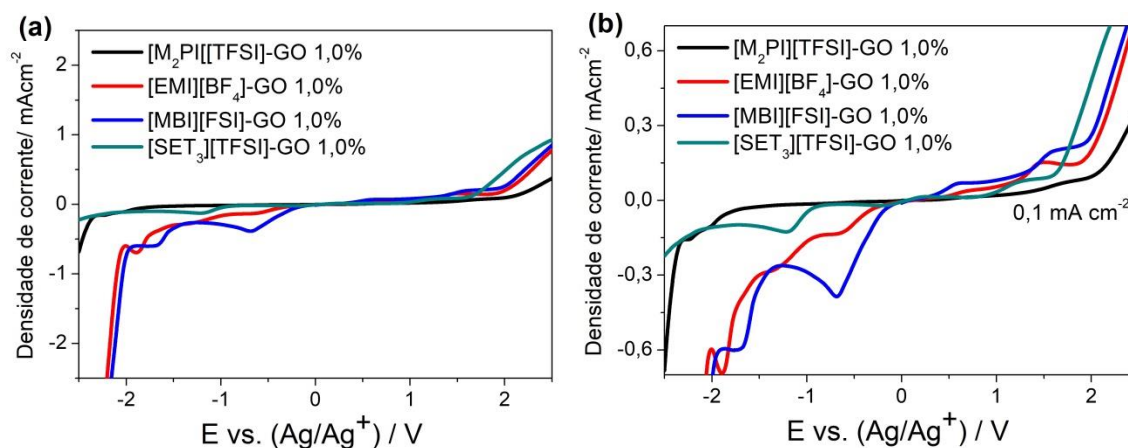


Figura 4-6: Voltamogramas de varredura linear para as amostras de líquidos iônicos incorporados com 1,0% em massa de GO. Região de densidade decorrente de -2,5 a 2,5 mA cm^{-2} (a). Ampliação da região de densidade de corrente de -0,6 a 0,6 mA cm^{-2} (b).

Determinou-se os potenciais de oxidação ($E_{\text{anódico}}$) e redução ($E_{\text{catódico}}$) dos eletrólitos compósitos em relação ao eletrodo de referência de Ag. A janela eletroquímica foi estabelecida utilizando o valor limite de densidade de corrente de 0,1 mA cm^{-2} , como efetuado na seção 4.2.

Analisando a Figura 4-6 é possível verificar que o óxido de grafeno reduziu a faixa de estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos [EMI][BF₄] e [MBI][FSI] de forma significativa, fato este que pode ser explicado pela pouca interação do GO com o LI, o que permite reações paralelas de seus grupos funcionais, intensificando a ocorrência de processos faradaicos. Os líquidos iônicos [M₂PI][TFSI] e [SET₃][TFSI] apresentaram voltamogramas semelhantes aos observados na seção anterior, ou seja, em ausência do GO. A Tabela 6 mostra os potenciais limites de oxidação e redução dos eletrólitos compósitos.

Tabela 6: Limite de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos compósitos (adição de GO 1,0% em massa) estabelecido a uma densidade de corrente de corte de 0,1 mA cm^{-2} .

Líquido Iônico	$E_{\text{catódico}}$ (V)	$E_{\text{anódico}}$ (V)	Faixa de estabilidade total (V)
[SET ₃][TFSI]-GO	- 1,5	1,5	3,0
[EMI][BF ₄]-GO	- 0,5	1,3	1,8
[MBI][FSI]-GO	- 0,3	1,5	1,8
[M ₂ PI][TFSI]-GO	-2,0	2,0	4,0

Os dados da tabela acima permitem verificar que a faixa de estabilidade dos LIs [EMI][BF₄]-GO e [MBI][FSI]-GO sofreu uma expressiva diminuição, principalmente no que diz respeito ao potencial catódico (-1,2 e -1,4V para -0,5 e -0,3V, respectivamente), indicando que a incorporação do GO na matriz afeta de forma negativa a estabilidade eletroquímica. A amostra [SET₃][TFSI]-GO apresentou uma ligeira redução no potencial anódico (1,8 V para 1,5V), e no potencial catódico (2,0 V para 1,5V). Para a amostra [M₂PI][TFSI]-GO observou-se também uma pequena redução do potencial catódico, entretanto um aumento do potencial anódico foi observado.

Os líquidos iônicos com o mesmo ânion TFSI apresentaram estabilidade eletroquímica acima de 3V, indicando que a incorporação do GO na nestes LIs pode ter levado a uma maior interação do grafeno com o TFSI de forma a não afetar significativamente o limite de estabilidade eletroquímico. Já para os LIs onde ocorre significativa redução da janela de estabilidade talvez o GO esteja com pouca interação com o LI, o que permite reações paralelas de seus grupos funcionais. Mas este aspecto ainda não está estudado em detalhe nesta etapa da pesquisa.

4.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para verificar a influência da incorporação de 1,0% em massa do óxido de grafeno sobre a condutividade dos LIs estudados, medidas de EIE foram realizadas em diferentes temperaturas. O diagrama de Nyquist para o líquido iônico [SET₃][TFSI] com 1,0% de GO é mostrado na Figura 4-7. Os diagramas dos outros líquidos iônicos não serão mostrados, uma vez que apresentaram um comportamento muito semelhante ao descrito na Figura abaixo. Pequenas diferenças no valor de inclinação da reta para as diferentes temperaturas e amostras estudadas foram observadas.

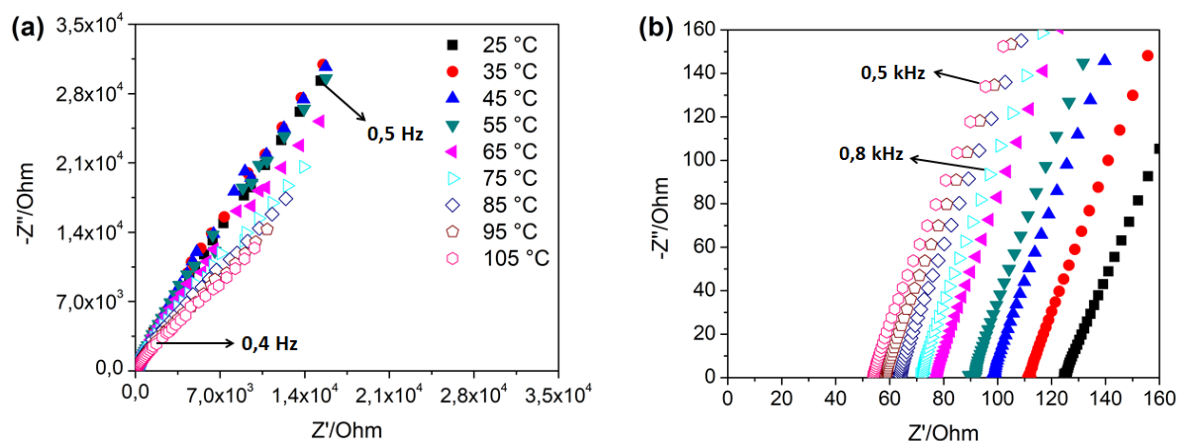


Figura 4-7: (a) Diagrama de Nyquist para o líquido iônico $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]\text{-GO}$ 1,0% no intervalo de temperatura de 25 a 105 °C. (b) Região de alta frequência do diagrama mostrado em (a).

A Figura 4-7 (b) permite verificar que mesmo com a incorporação do GO o comportamento manteve-se similar ao LI puro, onde à medida que a temperatura aumenta o valor de resistência diminui, devido a maior mobilidade das espécies iônicas quando estão aquecidas. Os valores de condutividade nas diferentes temperaturas para todos os eletrólitos compósitos estão dispostos na Tabela 7. Os cálculos da condutividade de todas as amostras foram realizados como já descrito na seção 4.3.

Tabela 7: Condutividade dos eletrólitos compósitos com 1,0 % em massa de GO.

Temperatura (°C)	Condutividade (mS cm^{-1})			
	$[\text{SET}_3][\text{TFSI}]\text{-GO}$	$[\text{EMI}][\text{BF}_4]\text{-GO}$	$[\text{MBI}][\text{FSI}]\text{-GO}$	$[\text{M}_2\text{PI}][\text{TFSI}]\text{-GO}$
25	7,5	14,6	7,1	2,7
45	9,2	16,8	8,6	3,2
65	11,9	20,4	11,5	4,6
85	14,6	25,3	14,2	5,8
105	17,9	31,3	16,9	7,3

Os líquidos iônicos $[\text{M}_2\text{PI}][\text{TFSI}]$, $[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ e $[\text{MBI}][\text{FSI}]$ mostraram perdas nos valores de condutividade quando incorporado o óxido de grafeno em suas matrizes, indicando que o GO exerceu um efeito barreira para o deslocamento dos íons. Entretanto, foi possível observar que houve um pequeno aumento nos valores de condutividade do LI $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$ quando a ele foi incorporado o GO (7,2 para 7,5

mS/cm), fato que pode ser explicado pela possível interação das nanofolhas do GO com este LI adsorvido sobre a superfície do óxido de grafeno [36].

A Figura 4-8 mostra o diagrama de Arrhenius para os quatro eletrólitos compósitos, onde a condutividade das quatro amostras é dependente da temperatura, comportamento verificado pelo aumento exponencial do logaritmo da condutividade com a elevação da temperatura.

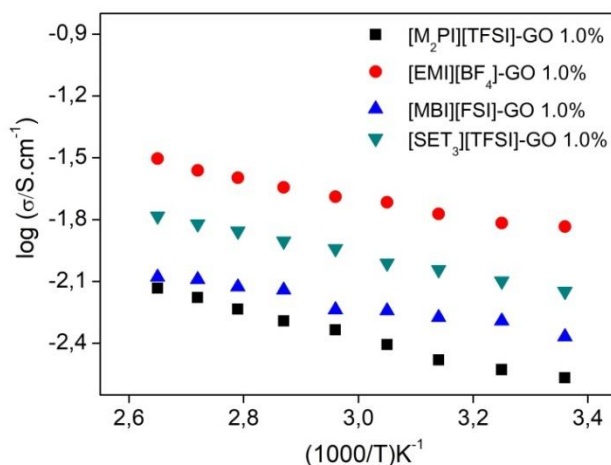


Figura 4-8: Diagrama de Arrhenius para as dispersões de 1,0% de óxido de grafeno nos líquidos iônicos [M₂PI][TFSI], [EMI][BF₄], [MBI][FSI] e [SET₃][TFSI].

Através do diagrama de Arrhenius calculou-se a energia de ativação dos eletrólitos. Os valores da E_a encontram-se sumarizados na Tabela 8.

Tabela 8: Energia de ativação para a condutividade dos líquidos iônicos contendo 1,0% de GO.

Líquido Iônico	Energia de ativação / kJ/mol	Coefficiente de correlação linear r
[SET ₃][TFSI]-GO	9,9	0,99
[EMI][BF ₄]-GO	8,9	0,97
[MBI][FSI]-GO	7,7	0,96
[M ₂ PI][TFSI]-GO	12,1	0,98

Exceto para o [M₂PI][TFSI], a E_a mostrou uma ligeira queda (~ 20%) em relação aos valores para o LI puro apresentados na Tabela 4. Esta tendência pode indicar que o mecanismo ativado para a condução iônica foi facilitado pela presença das folhas de GO.

Diante dos resultados observados de estabilidade eletroquímica e de condutividade elétrica, o líquido iônico $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$ foi escolhido para a continuidade deste trabalho, com a incorporação do GO para a sua aplicação como eletrólito em capacitores eletroquímicos. Este LI compósito apresentou o melhor compromisso entre condutividade (2º melhor valor) e estabilidade eletroquímica (2º melhor valor) entre os sistemas investigados. Um estudo sistemático de caracterização da incorporação de diferentes porcentagens de óxido de grafeno neste LI será apresentado a seguir.

4.7. Eletrólito compósito $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]\text{-GO}$

Estudos recentes [15, 17, 149] mostraram que baixas porcentagens em massa de grafenos são adicionadas aos eletrólitos investigados com bons resultados para aplicações em dispositivos de armazenagem de energia. Portanto, dispersões do LI contendo 0,1%, 0,5%, 1,0% e 3,0% de GO em massa (Figura 4-9) foram preparadas para este estudo.

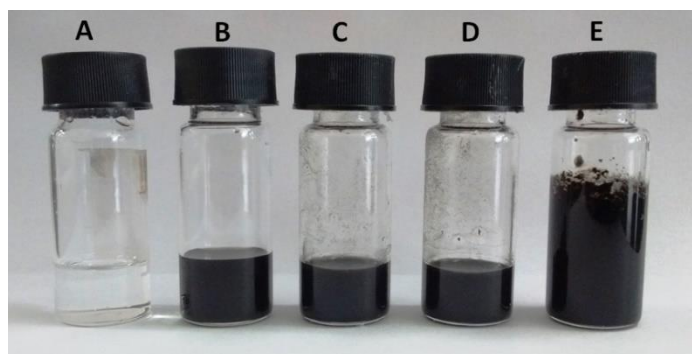


Figura 4-9: Fotografia das dispersões de óxido de grafeno no $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$. (A) $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$, (B) $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]\text{-GO}$ 0,1%, (C) $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]\text{-GO}$ 0,5%, (D) $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]\text{-GO}$ 1,0% e (E) $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]\text{-GO}$ 3,0%.

A caracterização das dispersões foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão, voltametria de varredura linear, espectroscopia de impedância, e viscosidade dinâmica, permitindo a determinação da melhor dispersão para a aplicação como eletrólito em supercapacitores eletroquímicos.

As análises realizadas para o eletrólito compósito permitem a comparação com o LI puro, identificando a maneira como o GO pode influenciar as características do líquido iônico a fim de avaliar a viabilidade do uso deste compósito como eletrólito.

4.8. Voltametria de Varredura Linear

O estudo dos eletrólitos compósitos com diferentes porcentagens de GO no $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$ por voltametria de varredura linear visou determinar possíveis variações na estabilidade eletroquímica. A Figura 4-10 mostra os voltamogramas obtidos.

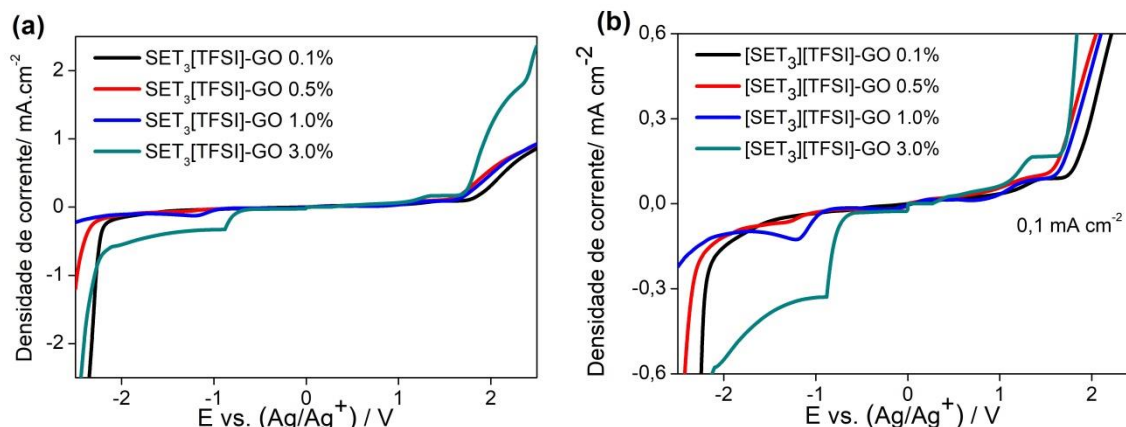


Figura 4-10: Voltamogramas de varredura linear para as diferentes porcentagens de GO no LI $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$. Região de densidade decorrente de $-2,5$ a $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (a). Ampliação da região de densidade de corrente de $-0,6$ a $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ (b).

Como descrito anteriormente, o limite de estabilidade foi estabelecido a uma densidade de corrente de corte de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$. A Tabela 9 mostra os potenciais limites de oxidação e redução dos eletrólitos compósitos.

Tabela 9: Limite de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos compósitos (adição de GO 0,1%, 0,5%, 1,0% e 3,0% em massa) estabelecido a uma densidade de corrente de corte de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$.

Líquido Iônico	$E_{\text{catódico}}$ (V)	$E_{\text{anódico}}$ (V)	Faixa de estabilidade total (V)
$[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$	- 1,8	2,0	3,8
$[\text{SET}_3][\text{TFSI}]\text{-GO } 0,1\%$	- 1,8	1,7	3,5
$[\text{SET}_3][\text{TFSI}]\text{-GO } 0,5\%$	- 1,8	1,5	3,3
$[\text{SET}_3][\text{TFSI}]\text{-GO } 1,0\%$	- 1,5	1,5	3,0
$[\text{SET}_3][\text{TFSI}]\text{-GO } 3,0\%$	-0,7	1,2	1,9

Os resultados obtidos permitem afirmar que maiores porcentagens de GO (1,0 e 3,0%) interferem de forma negativa na faixa de estabilidade total do eletrólito

compósito. Pode-se considerar que reações irreversíveis dos grupos funcionais do GO começam a se tornar significativas. Porcentagens menores de GO (0,1 e 0,5%) mostraram influencia apenas no potencial de oxidação do $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$, o qual apresentou uma diminuição do potencial de pico anódico.

4.9. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Medidas de condutividade em função da variação da temperatura através da espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas para todas as porcentagens de óxido de grafeno incorporadas ao LI. A Figura 4-11 mostra o diagrama de Nyquist para eletrólito compósito $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}$ 0,1%. Os diagramas dos outros eletrólitos compósitos apresentaram um comportamento muito semelhante ao descrito na Figura.

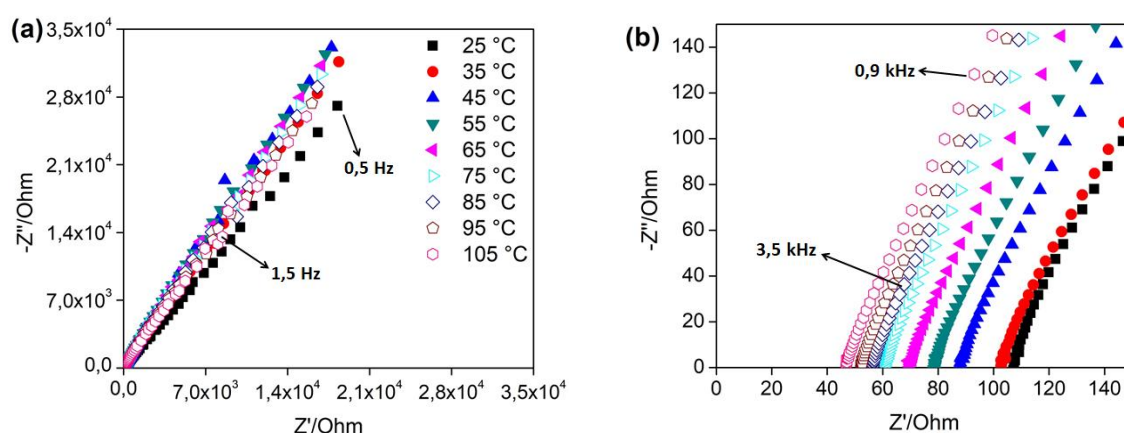


Figura 4-11: (a) Diagrama de Nyquist para o líquido iônico $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]/\text{GO}$ 0,1% no intervalo de temperatura de 25 a 105 °C. (b) Região de alta frequência do diagrama mostrado em (a).

Os valores de condutividade nas diferentes temperaturas para todos os eletrólitos compósitos estão dispostos na Tabela 10, os quais foram obtidos através dos valores de resistência (interseção das retas com o eixo x) da Figura 4-11 (b). Todos os cálculos foram realizados como já descrito anteriormente.

Tabela 10: Condutividade do [SET₃][TFSI] e dos eletrólitos compósitos [SET₃][TFSI]-GO 0,1%, [SET₃][TFSI]-GO 0,5%, [SET₃][TFSI]-GO 1,0% e [SET₃][TFSI]-GO 3,0%.

Temperatura (°C)	Condutividade (mS cm ⁻¹)				
	[SET ₃][TFSI]	[SET ₃][TFSI]-GO 0,1%	[SET ₃][TFSI]-GO 0,5%	[SET ₃][TFSI]-GO 1,0%	[SET ₃][TFSI]-GO 3,0%
25	7,2	8,3	7,7	7,5	6,9
45	9,2	10,1	9,4	9,2	8,3
65	12,1	12,7	12,1	11,9	10,8
85	15,2	15,7	15,2	14,6	14,3
105	18,1	18,9	18,4	17,9	16,9

Ao se comparar os valores de condutividade para o líquido iônico puro e as diferentes porcentagens de GO, verifica-se que a adição de 0,1%, 0,5% e 1,0% acarretam em melhorias no valor da condutividade para o [SET₃][TFSI], sendo observada uma ligeira queda no valor de condutividade apenas para o eletrólito compósito contendo 3,0% de óxido de grafeno. A condutividade inferior para o compósito com 3% de GO pode ser entendido à luz dos resultados de LSV. Estas análises evidenciam comportamentos para esse sistema que podem ser associados a uma separação de fase e baixa interação do excesso de GO com o LI.

As energias de ativação para as diferentes porcentagens de GO foram obtidas através do diagrama de Arrhenius da Figura 4-12 e os valores encontram-se sumarizados na Tabela 11.

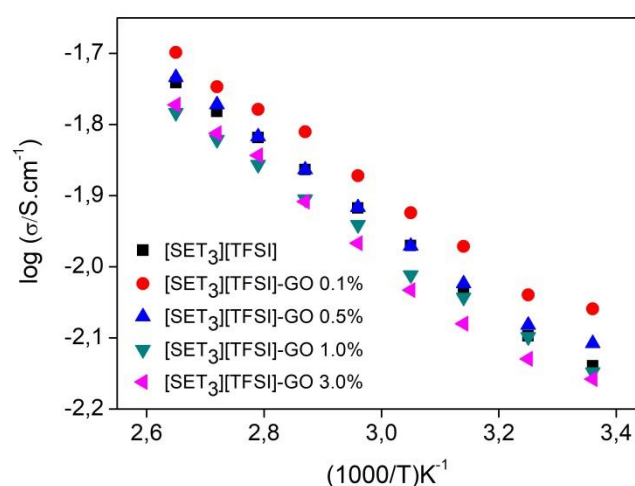


Figura 4-12: Diagrama de Arrhenius para os eletrólitos compósitos [SET₃][TFSI], [SET₃][TFSI]-GO 0,1%, [SET₃][TFSI]-GO 0,5%, [SET₃][TFSI]-GO 1,0% e [SET₃][TFSI]-GO 3,0%.

Tabela 11: Energia de ativação para a condutividade dos eletrólitos compósitos [SET₃][TFSI], [SET₃][TFSI]-GO 0,1%, [SET₃][TFSI]-GO 0,5%, [SET₃][TFSI]-GO 1,0% e [SET₃][TFSI]-GO 3,0%.

Líquido Iônico	Energia de ativação / kJ/mol	Coefficiente de correlação linear r
[SET ₃][TFSI]	11,0	0,99
[SET ₃][TFSI]-GO 0,1%	10,1	0,99
[SET ₃][TFSI]-GO 0,5%	10,5	0,99
[SET ₃][TFSI]-GO 1,0%	9,9	0,99
[SET ₃][TFSI]-GO 3,0%	11,0	0,98

Observa-se que a energia de ativação para os eletrólitos compósitos contendo 0,1%, 0,5% e 1,0% apresentou valores ligeiramente inferiores ao observado para o LI puro, mas todos muito próximos.

4.10. Viscosidade dinâmica

Medidas da viscosidade dinâmica foram realizadas para as diferentes porcentagens dos eletrólitos compósitos de [SET₃][TFSI]-GO. A Figura 4-13 mostra o gráfico da viscosidade obtido.

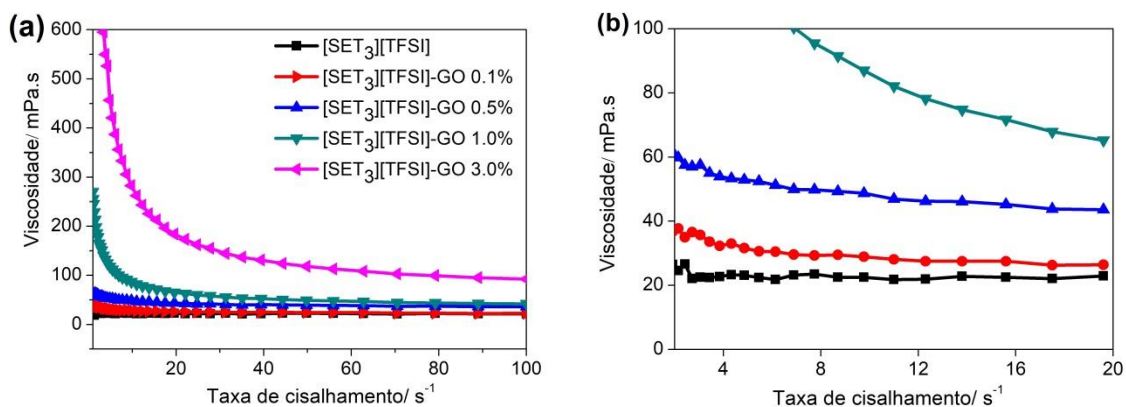


Figura 4-13: (a) Medidas de viscosidade para os eletrólitos compostos [SET₃][TFSI], [SET₃][TFSI]-GO 0,1%, [SET₃][TFSI]-GO 0,5%, [SET₃][TFSI]-GO 1,0% e [SET₃][TFSI]-GO 3,0%. (b) Região de viscosidade até 20 s para os mesmos sistemas em (a).

A Figura 4-13 (a) mostra os resultados de viscosidade para [SET₃][TFSI] e as dispersões de eletrólitos compósitos [SET₃][TFSI]-GO 0,1%, [SET₃][TFSI]-GO 0,5%,

[SET₃][TFSI]-GO 1,0% e [SET₃][TFSI]-GO 3,0%. Observou-se um aumento da viscosidade dinâmica em função de % em peso de GO. Os eletrólitos estudados seguem a ordem da viscosidade [SET₃][TFSI]<[SET₃][TFSI]-GO-0,1%<[SET₃][TFSI]-GO-0,5%<[SET₃][TFSI]-GO-1,0%<[SET₃][TFSI]-GO-3,0% na faixa de taxa de cisalhamento estudada. Os nanocompósitos com baixo conteúdo de GO, até 0,5% em massa mostraram uma predominância do comportamento newtoniano, como o LI puro, com desvios apenas à baixa taxa de cisalhamento. Os sistemas com 1 e 3% em peso de GO exibem um comportamento pseudoplástico que indica que, com baixas solicitações de taxa de cisalhamento, como por exemplo em 1 s^{-1} , eles resistirão à deformação devido ao atrito das folhas GO com o líquido iônico. A tendência para uma viscosidade constante e baixa a altas taxas de cisalhamento é provavelmente consequência do alinhamento das folhas GO [196].

4.11. Viscosidade dinâmica vs condutividade

A Figura 4-14 mostra a comparação do comportamento da condutividade e da viscosidade a duas taxas de cisalhamento. O valor de condutividade a 25 °C para o LI puro ($7,2\text{ mS cm}^{-1}$) foi melhorado para as amostras após a adição do GO ($8,3\text{ mS cm}^{-1}$ para 0,1%, $7,7\text{ mS cm}^{-1}$ para 0,5% e $7,5\text{ mS cm}^{-1}$ para 1,0%), o que indica que o óxido de grafeno contribui facilitando o mecanismo de condutividade do sistema. Para a amostra [SET₃][TFSI]-GO 3,0% houve uma ligeira diminuição da condutividade ($6,9\text{ mS cm}^{-1}$), apresentando uma viscosidade muito alta para permitir um deslocamento fácil dos íons.

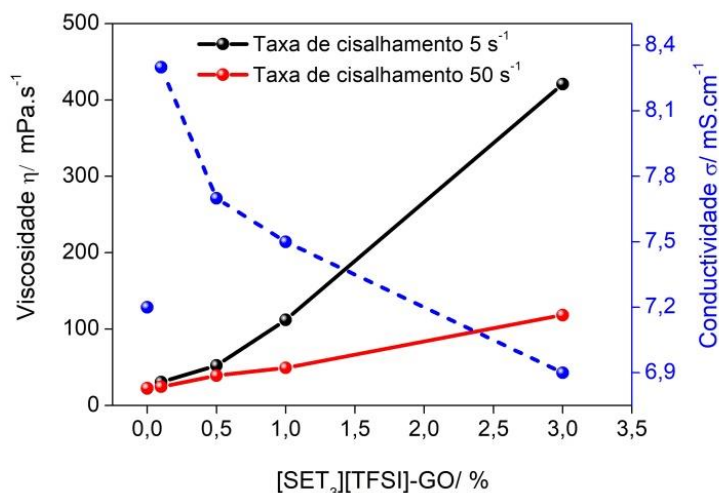


Figura 4-14: Viscosidade e condutividade a 25°C para os compósitos [SET₃][TFSI]-GO em função da concentração.

O efeito na Figura 4-14 pode ser racionalizado em termos da equação de Stokes-Einstein [197], onde o coeficiente de difusão e a mobilidade iônica são inversamente dependentes da viscosidade eletrolítica:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi a \eta} \quad (3)$$

onde D é coeficiente de difusão, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade da solução e a o raio hidrodinâmico da partícula. Portanto, a quantidade de GO adicionada deve ser controlada para melhorar a mobilidade iônica de um efeito sinérgico, evitando o excesso em massa, o que compromete os valores de viscosidade. Lin e colaboradores [14] mostraram que a incorporação de uma quantidade adequada de GO em um eletrólito de gel do tipo poli(líquido iônico)/LI/GO aumentou significativamente a condutividade em células solares com base em eletrólitos compósitos contendo GO, com maior eficiência de conversão de energia e melhor estabilidade a longo prazo em comparação com aqueles sem GO. Além disso, em um estudo recente [15], os mesmos autores relacionaram o uso de óxido de grafeno ligado ao líquido iônico para produzir um eletrólito compósito para células solares sensibilizadas com corantes (DSSCs). A incorporação de uma quantidade adequada de GO ao LI aumentou significativamente a condutividade e o coeficiente de difusão do eletrólito em comparação com o LI puro.

Diante do exposto, observa-se que os melhores resultados foram obtidos para o sistema que utiliza 0,1% em massa de óxido de grafeno incorporado ao [SET₃][TFSI], o qual foi utilizado neste trabalho como eletrólito compósito para supercapacitores. Dentre as diferentes porcentagens testadas, [SET₃][TFSI]-GO 0,1% apresentou melhor desempenho nas propriedades analisadas.

O aumento na porcentagem de óxido de grafeno, em relação a 0,1% em massa, é responsável pela menor condutividade e menor janela de estabilidade eletroquímica, não justificando, portanto, testes eletroquímicos com a adição de maiores porcentagens de GO na composição.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão

Capacitores eletroquímicos

5. CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados de dispositivos construídos com dois tipos de eletrodos: rGO e rGO/LI e dois tipos de líquido iônico. O sistema com eletrodos de rGO foi investigado com o eletrólito [SET₃][TFSI] e com o novo eletrólito compósito [SET₃][TFSI]-GO 0,1%. Já o sistema com eletrodos modificados pelo LI [BM₂I][TFSI], denominado rGO/LI são aqueles que foram preparados tanto com expansão/redução de GO em micro-ondas a 150 °C denominando rGO/LI-150, quanto aquele que foi obtido por redução convencional em presença de LI, chamado rGO/LI. Vale notar que os dois conjuntos de resultados de supercapacitores envolvem material compósito, sendo no primeiro conjunto o eletrólito compósito e no segundo o eletrodo compósito.

5.1. Capacitores baseados em rGO

O estudo dos supercapacitores eletroquímicos preparados a partir do eletrodo de óxido de grafeno reduzido será discutido, com o objetivo de avaliar o desempenho do líquido iônico trietilsulfônio bis(trifluorometilsulfonil)imida, [SET₃][TFSI] em comparação com o novo eletrólito compósito [SET₃][TFSI]-GO 0,1%.

Serão apresentados resultados de voltametria cíclica, espectroscopia de impedância e ciclagem galvanostática de carga e descarga para cada eletrólito. Os supercapacitores serão avaliados e comparados quanto ao desempenho, com o objetivo de identificar o melhor sistema. As propriedades dos capacitores foram avaliadas a 25 °C.

5.1.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais confiáveis para a caracterização de capacitores eletroquímicos, sendo o método mais utilizado para determinar a quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica formada pelos eletrodos de carbono e o eletrólito, pois fornece informações detalhadas sobre a capacitância de dupla camada elétrica e de sua dependência com o potencial [198].

Além do mais, as medidas de voltametria cíclica são fundamentais para avaliar a estabilidade eletroquímica da célula completa nas diferentes condições de medida, ou

seja, para avaliar a faixa de potencial em que o capacitor pode trabalhar sem que ocorram processos faradaicos.

Primeiramente, foram obtidos voltamogramas cíclicos para o LI puro, visando verificar o limite de estabilidade para a aplicação do capacitor, usando janelas de potencial entre 0 e 3,0 V com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Em todas as medidas foram feitos 10 ciclos de voltametria, sendo apenas o último mostrado na Figura 5-1.

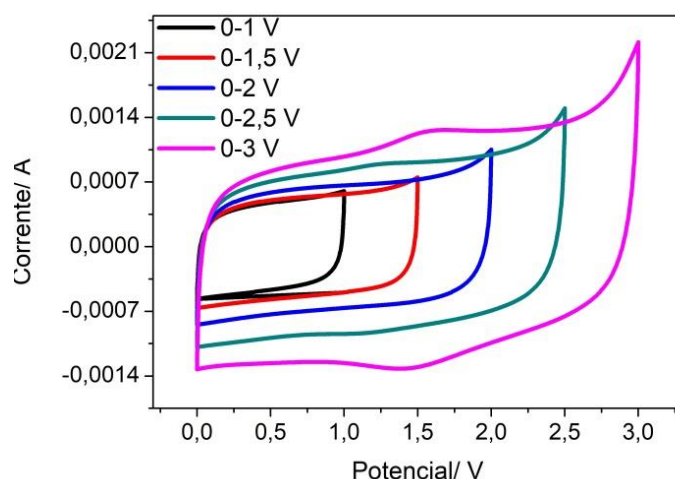


Figura 5-1: Curvas de voltametria cíclica para o eletrólito $[\text{SET}_3][\text{TFSI}]$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , usando diferentes janelas de potencial.

Curvas em formato retangular, comportamento típico de supercapacitores [33], foram obtidas para todas as faixas de potencial. A partir desta figura, verifica-se que o limite de estabilidade é de 2,5 V, não havendo a ocorrência de nenhum pico pronunciado de oxidação e redução, já que o voltamograma que vai de 0 a 3,0 V apresentou pequenos ombros, os quais podem ser associados ao início de fenômenos de oxi-redução.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos a velocidades de varredura de 5, 10, 30, 50 e 80 mV s^{-1} . A Figura 5-2 (a) mostra os voltamogramas cíclicos nas velocidades de varredura de 5 e 50 mV s^{-1} . Pode notar-se que as curvas de VC para ambos os dispositivos apresentaram um perfil retangular em baixas velocidades de varredura, mas um efeito resistivo está presente em 50 mV s^{-1} . Este é um comportamento típico de capacitores eletroquímicos preparados com nanomaterial de carbono modificado, que apresentam resistividade relacionada aos grupos funcionais não completamente

reduzidos na superfície [199]. A equação (4) foi utilizada para a determinação dos valores da capacitância a partir das medidas de voltametria cíclica [200]:

$$C_{sp} = 2 \cdot \frac{I}{m \cdot \frac{dV}{dt}} \quad (4)$$

onde I é a corrente média, dV/dt é a velocidade de varredura e m é a massa de material ativo em um eletrodo. O fator 2 é inserido considerando que o dispositivo é composto por dois eletrodos simétricos. Os resultados obtidos a 5 mV s^{-1} mostram um valor de capacitância de $95,8 \text{ F g}^{-1}$ para o supercapacitor $\text{rGO}/[\text{SET}_3][\text{TFSI}]/\text{rGO}$ e uma capacitância de $125,3 \text{ F g}^{-1}$ para o supercapacitor $\text{rGO}/[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}/\text{rGO}$.

Observou-se uma melhoria significativa nos valores da capacitância quando o eletrólito compósito foi utilizado em vez do LI puro como eletrólito. Os resultados apresentados neste estudo são promissores quando comparados aos obtidos para dispositivos baseados na mesma classe de líquidos iônicos utilizados aqui, sem a adição de nanomateriais de carbono no eletrólito [6], que apresentou uma capacitância de $8,4 \text{ F g}^{-1}$. O aprimoramento da capacitância específica observada para o supercapacitor $\text{rGO}/[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}/\text{rGO}$ pode ser atribuído à compatibilidade e ao sinergismo entre os materiais, induzindo uma melhor interação eletrodo/eletrólito [12, 36, 136, 149]. Os resultados indicaram uma alta capacitância específica para os dois dispositivos construídos quando comparados aos outros previamente publicados para dispositivos com base em eletrodos rGO [14, 16, 201].

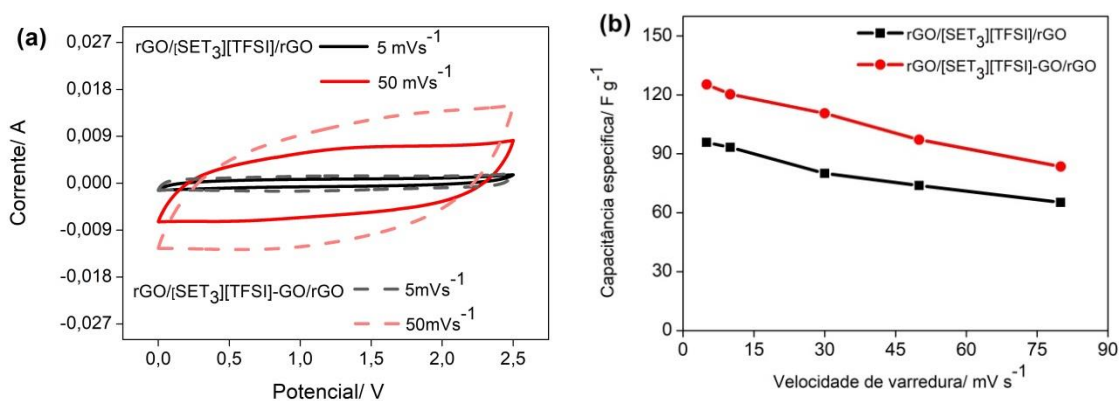


Figura 5-2: (a) Voltamogramas cíclicos a velocidades de varredura de 5 e 50 mV s^{-1} . (b) Capacitância específica dos supercapacitores $\text{rGO}/[\text{SET}_3][\text{TFSI}]-\text{GO}/\text{rGO}$ e $\text{rGO}/[\text{SET}_3][\text{TFSI}]/\text{rGO}$, obtidos por voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura.

Outro parâmetro importante para avaliar o desempenho de um supercapacitor é a taxa de capacidade (normalizada pela massa de material ativo no eletrodo). A Figura 5-2 (b) mostra a influência da variação da velocidade de varredura na capacitância específica dos supercapacitores. A capacitância específica diminuiu gradualmente com o aumento da velocidade de varredura, o que era esperado para este tipo de sistema e relatado em vários outros trabalhos na literatura [201-203]. No entanto, valores de capacitância relevantes podem ser observados mesmo em altas velocidades de varredura. A capacitância específica do capacitor rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO diminuiu apenas 12% (de 125,3 para 110,6 F g⁻¹) enquanto a velocidade de varredura aumentou de 5 a 30 mV s⁻¹, e o capacitor rGO/[SET₃][TFSI]/rGO perdeu 18% de sua capacitância (de 95,8 a 80,0 F g⁻¹) nas mesmas condições. Isso corresponde a uma retenção de capacitância de 88 e 82% para supercapacitores com e sem GO incorporado ao LI, respectivamente.

A Figura 5-3 mostra um esquema dos EDLCs à base de grafeno. As EDLCs armazenam cargas eletrostáticas via adsorção de íons reversíveis na interface eletrodo/eletrólito. A este respeito, a incorporação de óxido de grafeno no líquido iônico pode ajudar a melhorar a interação e acessibilidade dos íons eletrólitos às nanofolhas de grafeno do eletrodo, levando ao melhor uso da alta área de superfície do eletrodo de grafeno nanoestruturado. Como esperado, o GO está se comportando como um componente compatibilizante, podendo acomodar espécies ativas e facilitar o acúmulo da dupla camada na superfície dos eletrodos.

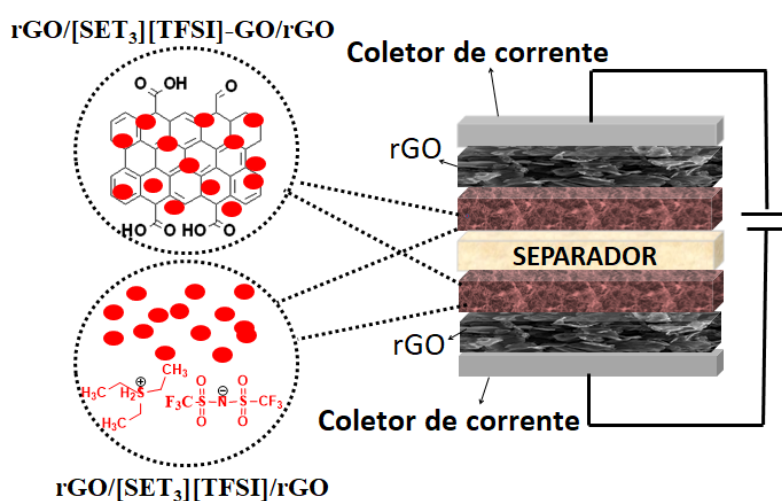


Figura 5-3: Diagrama esquemático do supercapacitor de dupla camada baseado em rGO.

5.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica é fundamental para descrever o comportamento eletroquímico dos capacitores quando submetidos a um sinal elétrico alternado em uma ampla faixa de frequência [43]. O diagrama de Nyquist, obtido através dos dados de EIE, mostra a resposta em frequência do sistema estudado eletrodo/eletrólito [204].

Os diagramas de Nyquist para os capacitores podem ser divididos em regiões de alta frequência, onde se observa o início de formação de um pequeno semicírculo em ambos os capacitores, seguido de uma região linear de média e baixa frequência. A interseção das curvas de impedância com o eixo x fornece o valor da resistência em série equivalente (ESR), parâmetro de extrema importância, pois exerce influência na taxa de carga/descarga dos dispositivos [161, 205, 206].

A Figura 5-4 mostra os diagramas de Nyquist para os capacitores rGO/[SET₃][TFSI]/rGO e rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO, os quais foram muito semelhantes aos observados na literatura para eletrodos compostos por óxido de grafeno reduzido [16, 161, 205, 207].

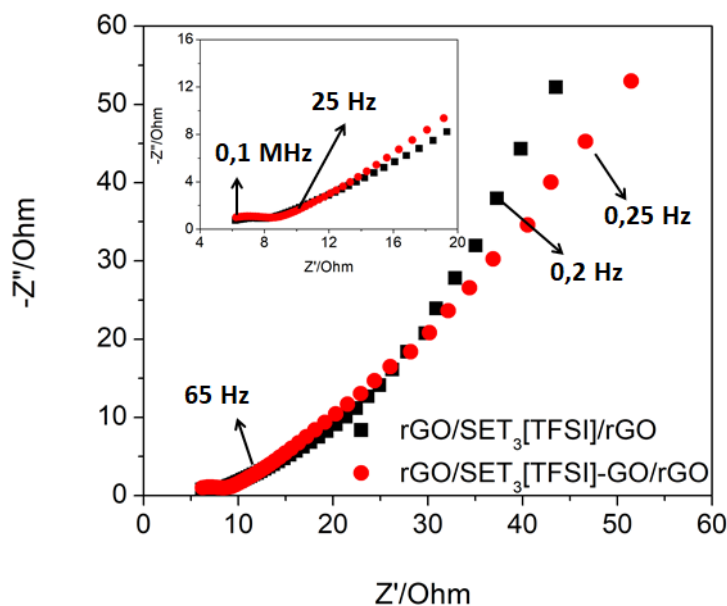


Figura 5-4: Diagramas de Nyquist dos capacitores rGO/[SET₃][TFSI]/rGO e rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO, em regiões de altas frequências (inseridas) e regiões de baixas frequências.

A ESR representa a combinação total da resistência intrínseca dos materiais ativos do eletrodo, da resistência interfacial entre o eletrodo e o coletor de corrente e da

resistência iônica do eletrólito [43]. Para ambos os capacitores rGO/[SET₃][TFSI]/rGO e rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO, foram observados os mesmos valores de ESR, 6,19 e 6,23 Ω respectivamente, não havendo diferença significativa entre os capacitores quando mantidos praticamente os mesmos parâmetros de célula tais como: massa do material ativo, espessura do eletrodo e coletor de corrente. Tal fato é importante e mostra que a adição do óxido de grafeno no líquido iônico não causa efeitos indesejados de aumento da resistência elétrica no sistema, o que poderia levar a uma perda de desempenho. Ademais, os capacitores apresentaram baixos valores de resistência, corroborando com os dados obtidos por voltametria cíclica.

No plano de impedância complexa identifica-se duas regiões, uma linear com ângulo de fase $\pi/4$, correspondendo à difusão semi-infinita e representada pela impedância de Warburg, e uma segunda região linear ainda em baixas frequências com um ângulo de fase de $\pi/2$, associada com uma resposta puramente capacitiva [208].

Na região de baixa frequência dos sistemas estudados as curvas de impedância aproximam-se de uma linha vertical (com um ângulo próximo de 90°) em ambos os capacitores, comportamento típico de dispositivos capacitivos.

5.1.3. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga

A caracterização dos capacitores eletroquímicos pela ciclagem galvanostática de carga e descarga simulam a situação real de aplicação dos capacitores, onde uma densidade de corrente, de uma fonte externa, é fornecida ao dispositivo para que este inicie seu processo de carregamento [200].

A Figura 5-5 apresenta os ciclos de carga-descarga para os capacitores rGO/[SET₃][TFSI]/rGO e rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO em quatro densidades de corrente, 0,1, 0,5, 1,0 e 1,5A/g, entre 0 e 2,5 V, para medir o efeito da incorporação de GO sobre o LI no comportamento capacitivo dos dispositivos. Pode-se observar que o comportamento das curvas galvanostáticas é triangular, exibindo a linearidade entre o potencial e o tempo, o que mostra que o supercapacitor tem boa reversibilidade e um comportamento capacitivo perfeito.

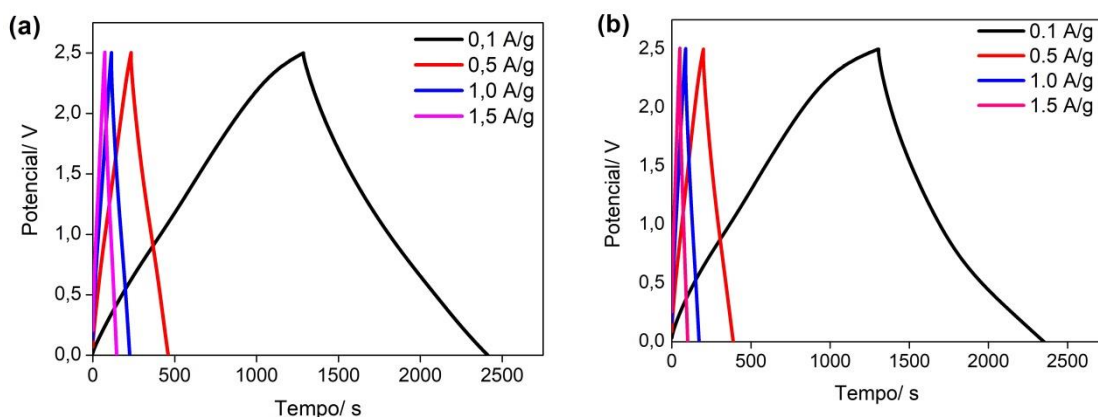


Figura 5-5: Curvas de carga e descarga obtidas para diferentes densidades de corrente na faixa de 0 a 2,5V. (a) Capacitor rGO/[SET₃][TFSI]/rGO e (b) capacitor rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO.

A simetria das curvas de carga e descarga significa boa reversibilidade do comportamento capacitivo [209]. Ambos os capacitores mostram curvas lineares e triangulares simétricas nas densidades de corrente de 0,1 a 1,5 A/g, outra característica típica do comportamento ideal capacitivo.

A equação (4) pode ser rearranjada multiplicando por V abaixo e acima e integrando, o que dará a equação (5) que mostra a capacitância da célula, [6, 194, 207, 210, 211]:

$$C_{cel} = \frac{2.I \int V dt}{V^2 \left| \frac{V_f}{V_i} \right|} \quad (5)$$

onde o termo $\int V dt$ representa a área sob a curva experimental. Esta expressão geral pode ser usada, qualquer que seja a forma da curva de descarga, seja ela linear ou não. Para obter a equação específica da capacitância da célula, deve-se dividir a equação (5) pela massa de eletrodos, como mostrado na equação abaixo:

$$C_{esp,cel} = \frac{C_{Cell}}{(m_{(anode)} + m_{(cathode)})} \quad (6)$$

O supercapacitor rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO tem baixa resistência interna devido à queda ôhmica muito pequena, que geralmente está associada ao ESR do capacitor, corroborando com os dados obtidos pela EIE. A capacitância específica de 103,6, 99,4, 97,8 e 95,2 F g⁻¹ é observada a uma densidade de corrente de 0,1, 0,5, 1,0 e 1,5 A g⁻¹, respectivamente para o supercapacitor rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO (Figura 5-

5 (b)). A Tabela 12 apresenta alguns valores de capacitância específica e condutividade obtidos para supercapacitores/células solares baseados em eletrólitos compósitos de LIs/GO ou nanomateriais de carbono, extraídos da literatura.

Tabela 12: Dados de capacitância/condutividade de eletrólitos compósitos publicados na literatura.

Sistema	Eletrólito	Capacit./ condutivi.	Janela eletroq .	Veloc. de varred./ dens. de corrente	Estab il.	Refer.
FTO/TiO ₂ / corante/ eletrólito/ CCE/FTO	(Poli(LI)/ LI/ GO	0,78 mS cm ⁻¹	~ 2,0 V	8,84 mA cm ⁻²	-	[14]
FTO/TiO ₂ / corante/ eletrólito/ Pt/FTO	LI-GO/LI	0,64 mS cm ⁻¹	-	12,8 mA cm ⁻²	-	[15]
PC/PIL-LI- CPs/PC	PIL-LI- CPs	147 F g ⁻¹	3,0 V	10 mV s ⁻¹	1000 ciclos	[1]
PEMFCs	LI- GO/PBI/ PA	13,6 mS cm ⁻¹	0,25 V	0,1 A cm ⁻²	-	[212]
rGO/LI-GO/ rGO	LI-GO	125,3 F g ⁻¹	2,5 V	5 mV s ⁻¹	3000 ciclos	Este trabalho

A estabilidade eletroquímica de um eletrólito é geralmente muito sensível às impurezas, o que conseqüentemente tem um impacto na redução da eficiência de carga-descarga [45, 181, 213]. A carga/descarga a 1,5 A g⁻¹ mostra 97,3% de eficiência enquanto a carga/descarga a 0,1 A g⁻¹ mostra 80,0% de eficiência. É importante notar que a presença dessas impurezas compromete principalmente a eficiência coulombiana nos ciclos iniciais e não a capacitância, porque é calculada na etapa de descarga. Além disso, o valor de capacitância específica mais alto do supercapacitor rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO indicou que a incorporação de óxido de grafeno ao LI melhorou a condutividade e a molhabilidade do capacitor rGO.

Para o desenvolvimento e aplicação de supercapacitores deve-se estudar a capacitância específica em função do número de ciclos para verificar a estabilidade eletroquímica dos mesmos, através da ciclagem do dispositivo. Por isso, calculou-se a capacitância do capacitor rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO em relação ao número de ciclos

de carga e descarga em uma densidade de corrente fixa de 1,5 A/g, conforme mostrado na Figura 5-6.

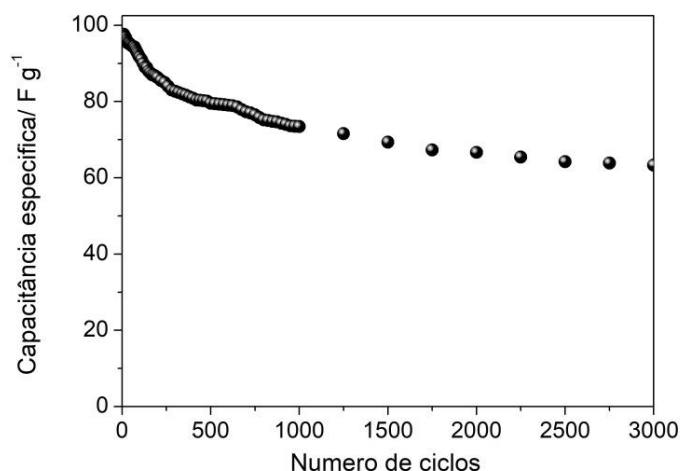


Figura 5-6: Variação da capacitância específica em função do número de ciclos de carga e descarga para o capacitor rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO.

Após 3000 ciclos, o dispositivo manteve cerca de 65% de sua capacidade. Esses resultados indicam que a estabilidade e a vida útil do dispositivo devem ser melhoradas em estudos futuros deste sistema. A diminuição nos valores de capacitância é um fenômeno comum em supercapacitores e, em geral, ocorre devido a eventos faradaicos não reversíveis a que os materiais constituintes dos dispositivos são susceptíveis.

A partir dos valores específicos da capacitância, as densidades de energia e potência foram calculadas para o supercapacitor, de acordo com as equações (7) e (8) [96, 200, 211, 214]:

$$E = \frac{1}{2} C_{sp} V^2 \quad (7)$$

$$P = V^2 / 4mR_{esr} \quad (8)$$

em que C_{sp} , é a capacitância específica total da célula ($F g^{-1}$), V é a tensão de carga máxima (V), m é a massa total dos dois eletrodos (kg) e R_{esr} é a resistência em série equivalente (Ω). O supercapacitor rGO/[SET₃][TFSI]-GO/rGO mostrou valores de 875 $W kg^{-1}$ e 17,7 $Wh kg^{-1}$ para densidades de potência e energia, respectivamente, a 1,5 $A g^{-1}$ em uma célula operada a 2,5 V. Os resultados obtidos neste estudo são comparáveis a outros trabalhos anteriormente publicados e até melhores que os valores relatados na

literatura [215]. Por exemplo, em um trabalho realizado por Coadou e colaboradores [35] utilizando o líquido iônico trimetilsulfônio bis(trifluorometilsulfonil)imida que é muito semelhante ao utilizado neste estudo com carbonato de propileno como eletrólito, resultados dos $108,17 \text{ W kg}^{-1}$ para densidades de potência obtidas em uma célula operada a 2,5 V. Isto indica o bom desempenho alcançado pelo supercapacitor preparado neste trabalho.

5.2. Capacitores baseados em rGO/LI

O estudo dos supercapacitores preparados a partir do eletrodo de rGO/LI será discutido com o objetivo de avaliar o desempenho dos eletrodos compósitos preparados. Serão apresentados resultados de voltametria cíclica, espectroscopia de impedância e ciclagem galvanostática de carga e descarga para o compósito rGO/LI-150 e rGO/LI.

5.2.1. Voltametria Cíclica

Inicialmente foi realizada a análise de voltametria cíclica dos supercapacitores utilizando os compósitos sintetizados como material do eletrodo, e como eletrólito o LI [BM₂I][TFSI], com a finalidade de selecionar o melhor material compósito para análises posteriores.

A Figura 5-7 (a) mostra as curvas de VC do supercapacitor preparado com o rGO/LI-120, na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , realizada em diferentes janelas de potencial, visando identificar a faixa de estabilidade do material eletródico e do líquido iônico. Supercapacitores foram preparados com os outros compósitos sintetizados, os quais também apresentaram curvas em formato retangular, comportamento típico de supercapacitores de dupla camada elétrica [179], para todas as faixas de potencial. A partir deste gráfico, pode-se verificar que o limite de estabilidade foi de 3,0 V, não havendo a ocorrência de nenhum pico pronunciado de oxidação e/ou redução. O voltamograma na faixa de 0 a 3,5 V apresentou pequenos ombros, os quais podem ser associados ao início de fenômenos redox.

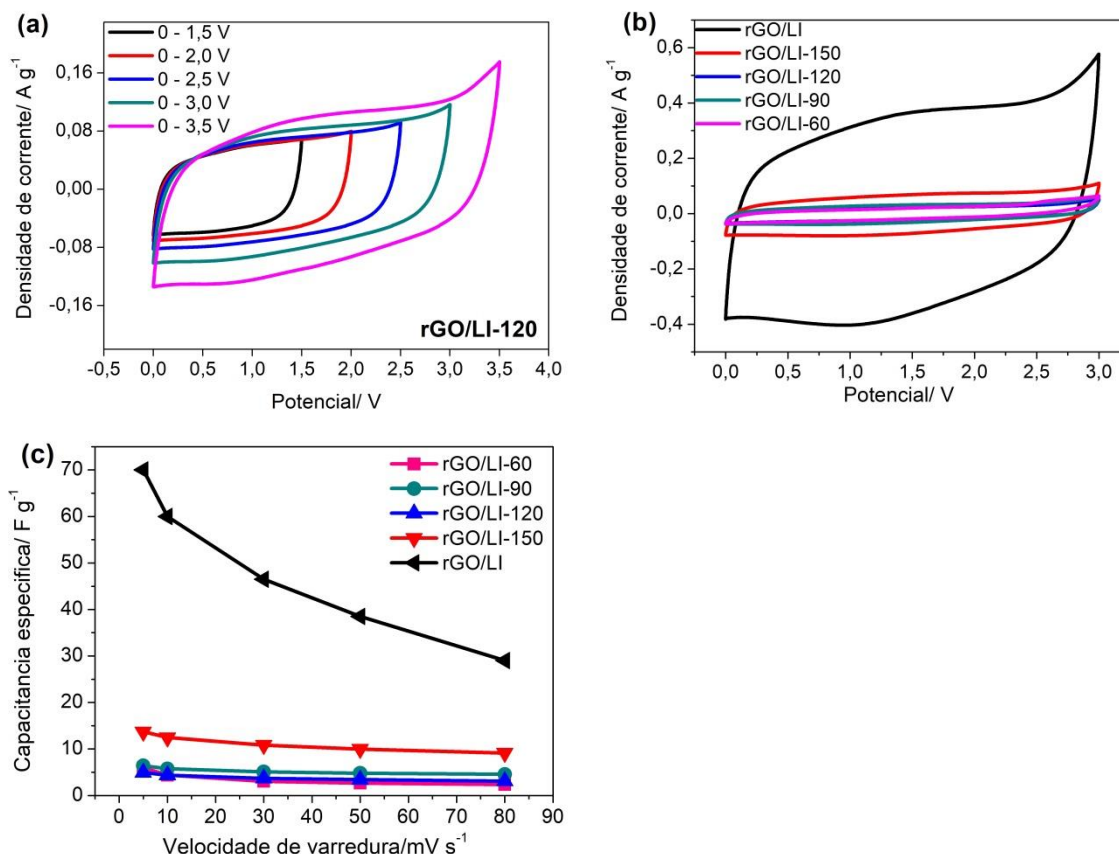


Figura 5-7: (a) Curvas de VC da amostra rGO/LI-120 em diferentes janelas de potencial, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹; (b) voltamogramas cíclicos dos compósitos rGO/LI a 10 mV s⁻¹; (c) valores de capacitância dos dispositivos nas velocidades de varredura de 5, 10, 30, 50 e 80 mV s⁻¹.

Determinada a janela de estabilidade, voltamogramas cíclicos foram obtidos em diferentes velocidades de varredura. A Figura 5-7 (b) mostra as curvas de VC dos cinco materiais de eletrodo, na velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e a Figura 5-7 (c) mostra a capacitância específica para as diferentes velocidades de varredura de cada material. Os valores de capacitância foram calculados utilizando a equação (4) apresentada na seção 5.1.1.

Analisando a figura 5-7 (c) para os capacitores, observa-se valores baixos e semelhantes de capacitância específica para as amostras rGO/LI-60, rGO/LI-90, rGO/LI-120 e rGO/LI-150. Tais valores devem estar relacionados com a estrutura dos eletrodos compósitos obtidos, uma vez que o desempenho eletroquímico de supercapacitores é principalmente controlado pelas propriedades estruturais e eletroquímicas dos materiais dos eletrodos [216]. Uma microestrutura fortemente interconectada ou desordenada do eletrodo dificultando a formação da dupla camada

elétrica faz com que os supercapacitores apresentem capacitância relativamente baixa, como observado. Para a amostra rGO/LI-150, observou-se um valor de capacitância específica superior aos demais compósitos, cujo valor máximo obtido com a velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} foi de $13,7 \text{ F g}^{-1}$.

Para o compósito rGO/LI os valores de capacitância específica observados foram superiores aos compósitos rGO/LI-60, rGO/LI-90, rGO/LI-120 e rGO/LI-150, sendo observada uma capacitância de 70 F g^{-1} para a velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , evidenciado pelo aumento na área do voltamograma. Neste caso, é possível que a condução de íons dentro das camadas do eletrodo e a transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito seja favorecida pela ausência de defeitos internos e regiões ativas isoladas, como observado pelas imagens de MEV. Além disso, observou-se que com o aumento da velocidade de varredura, os valores de capacitância diminuíram, o que é um comportamento usual para supercapacitores, uma vez que em velocidades mais altas, nem todo o volume de material ativo pode interagir com os íons do eletrólito [217], devido a limitações no tempo de formação da dupla camada elétrica.

Sendo assim, os eletrodos compósitos rGO/LI-150 e rGO/LI foram selecionados para as análises seguintes, com a finalidade de avaliar seu desempenho em propriedades capacitivas de dispositivo.

5.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 5-8 mostra o diagrama de Nyquist para os capacitores com os compósitos rGO/LI-150 e rGO/LI.

Como pode ser observado, os diagramas de impedância para os dois compósitos são muito similares na sua forma geral. São compostos por um semicírculo incompleto na região de alta frequência, seguido por uma parte linear em média e baixa frequências, perfil que pode ser atribuído a fenômenos típicos de capacitores eletroquímicos de dupla camada [210].

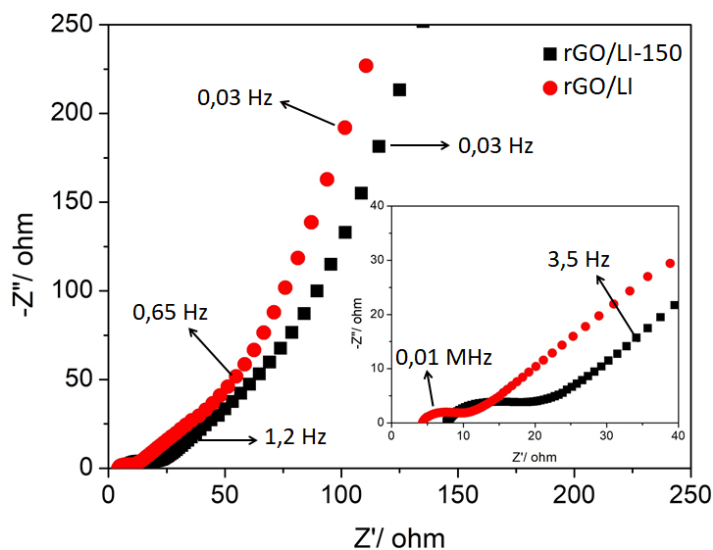


Figura 5-8: Diagramas de Nyquist do capacitor rGO/LI-150 e rGO/LI a 25 °C com o eletrólito [BM₂I][TFSI].

Foi encontrada uma ESR de 4,34 Ω para o eletrodo com o rGO/LI, enquanto para o rGO/LI-150 foi de 7,68 Ω. Além disso, a presença de uma forma semicircular na região de alta a média frequência é devido à resistência de transferência de carga interfacial (R_{tc}) nos eletrodos. Normalmente, semicírculos com raios menores indicam menor R_{tc} , como no caso do composto rGO/LI, e um semicírculo maior indica maior R_{tc} no eletrodo, como observado para o rGO/LI-150. A resistência ligeiramente maior pode ser devido à existência de alguns grupos funcionais de oxigênio que podem permanecer após o processo de redução [218]. Esses grupos funcionais participam do desenvolvimento da pseudo-capacitância que consequentemente produz resistência devido à ocorrência de reações redox.

No eletrodo de rGO/LI, a inclinação do gráfico de Nyquist na região de baixa frequência foi ligeiramente maior em comparação com o rGO/LI-150, indicando menor resistência à difusão do eletrólito.

5.2.3. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga

As curvas galvanostáticas de carga e descarga para os capacitores rGO/LI-150 e rGO/LI estão apresentadas na Figura 5-9 nas densidades de corrente de 0,1, 0,5, 1,0 e 1,5 A g⁻¹.

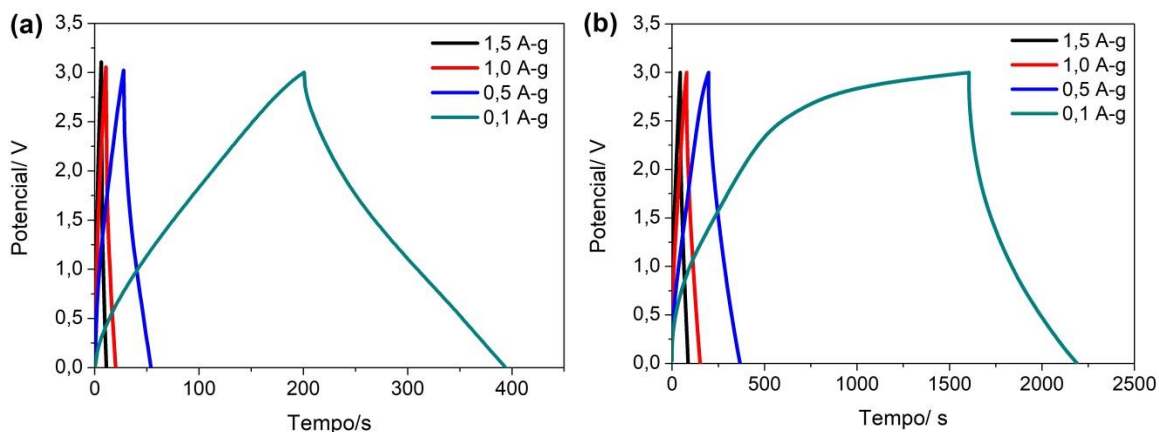


Figura 5-9: Curvas de CD nas diferentes densidades de corrente de 0,1, 0,5, 1,0 e 1,5 A g^{-1} para os dispositivos com a) rGO/LI-150 e b) rGO/LI e eletrólito [BM₂I][TFSI].

Os perfis das curvas mostraram uma forma bastante próxima da triangular para o capacitor utilizando o compósito rGO/LI-150, o que reflete em uma boa reversibilidade, além das curvas simétricas, que traduzem um bom comportamento capacitivo [209]. O capacitor utilizando o compósito rGO/LI mostrou uma curva assimétrica, com um tempo maior de carga em relação à descarga. Este capacitor desvia da resposta triangular ideal, sendo mais resistivo e apresentando uma eficiência coulombica abaixo da ideal, da ordem de 82%. Valores de eficiência coulombica abaixo de 90% indicam a ocorrência de processos de oxirredução irreversíveis que podem degradar os dispositivos em funcionamento [219]. Os valores de capacitância específica em diferentes densidades de corrente foram calculados pela equação (6), mostrada na seção 5.1.3.

Apesar dos perfis verificados nas curvas de CD demonstrarem um comportamento capacitivo, valores de capacitância específica de 3,3, 2,9, 3,2 e 3,8 F g^{-1} para o capacitor rGO/LI-150 e de 15,2, 11,2, 9,5 e 8,3 F g^{-1} para o capacitor rGO/LI foram determinados para as densidades de corrente de 0,1, 0,5, 1,0 e 1,5 A g^{-1} , e eficiência coulômbica da ordem de 78 e 83%, respectivamente. Tais valores mostram uma baixa capacidade de armazenar energia para ambos os capacitores. Além disso, não foi observada nenhuma variação considerável para os valores de capacitância nas diferentes densidades de corrente para o capacitor rGO/LI-150.

Tal comportamento pode ser atribuído à estrutura gráfica do rGO/LI e rGO/LI-150, com nanofolhas compactadas e altamente ordenadas, como verificado pela espectroscopia Raman. Materiais gráficos e derivados do grafeno exibem uma

condutividade elétrica moderada e baixa porosidade, especialmente de mesoporos, que são necessários para a acessibilidade dos íons do eletrólito ao eletrodo na formação da dupla camada elétrica, permitindo o armazenamento de energia eletroquímica [220].

Estes resultados indicam que é necessário direcionar os esforços para a continuidade da pesquisa visando melhorias na etapa de expansão/exfoliação do compósito rGO/LI para o aumento da resposta capacitiva ou novas estratégias em termos de materiais e metodologias.

5.3. Análise de literatura recente para proposição de novas estratégias

A literatura é extremamente densa em estudos de nanomateriais de carbono para supercapacitores. Trabalhos dos últimos dois anos descrevem a obtenção de grafenos porosos com estruturas hierárquicas com excelentes propriedades eletroquímicas, utilizando diferentes rotas de síntese. Nesta análise final selecionamos cinco trabalhos que envolvem a presença de líquidos iônicos na formação do grafeno ou como eletrólito do supercapacitor. Nosso objetivo neste item final é revisitar o estado da arte para levantar possibilidades para a continuidade da pesquisa.

Jeon e colaboradores [5] descrevem a síntese de óxido de grafeno reduzido mesoporoso (m-rGO) misturando Zn e óxido de grafeno em condições ácidas em banho de ultra-som. O material obtido foi investigado como eletrodo para supercapacitor utilizando como eletrólito o LI 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida [EMIM][TFSI]. Uma capacitância específica de $104,3 \text{ F g}^{-1}$ na densidade de corrente de $1,0 \text{ A g}^{-1}$ foi obtida, com 97% de retenção da capacitância após 5000 ciclos. Os autores atribuíram o alto desempenho à presença dos mesoporos, que facilitaram o transporte de massa do eletrólito.

Nanocarbons porosos hierárquicos em forma de folhas (HPSNCs), preparados por ativação direta de óxido de grafeno com o polímero de politetrafluoroetileno (PTFE) foram preparados por H. Su [22] e utilizados como materiais de eletrodo para supercapacitores. As partículas de PTFE foram utilizadas como um espaçador do óxido de grafeno, as quais foram simultaneamente transformadas em nanocarbons semelhantes a folhas no tratamento térmico. Como resultado, os HPSNCs exibiram uma área superficial de aproximadamente $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um maior volume de poros de $1,90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Os autores demonstraram que uma estrutura hierarquicamente porosa de micro para macroporos, reduzem amplamente a distância de difusão de íons eletrólitos,

levando a que o supercapacitor com eletrodos de HPSNCs e eletrólito 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato [EMIM][BF₄] mostra-se uma alta densidade de energia de 51,7 Wh kg⁻¹ com uma densidade de potência de 35 kW kg⁻¹, além de estabilidade de ciclagem com retenção de capacidade de 88% após 5000 ciclos.

Essa e colaboradores [19] relataram o desenvolvimento de material tridimensional (3D) híbrido poroso, integrando moléculas de líquido iônico e nanofolhas de grafeno por meio do processo de auto-montagem. Esta abordagem levou a material com alta área de superfície, eficiente transporte de elétrons e cinética de transferência de carga rápida devido à porosidade associada com propriedades hidrofílicas únicas derivadas do ânion do líquido iônico na sua superfície. Neste trabalho, *nanorods* de polianilina (PANI) com atividade redox sintetizados por eletropolimerização são organizados em andaimes e decorados por LI-grafeno. O material 3D de LI-grafeno modificado por PANI (PANI-LI-grafeno) foi utilizado como eletrodo em supercapacitor, exibindo uma capacitância específica até 662 F g⁻¹ na densidade de corrente de 1,0 A g⁻¹, com capacidade de retenção de 73,7% à medida que as densidades de corrente aumentam de 1,0 para 20 A g⁻¹, além de uma degradação da capacitância inferior a 7,0% após 5000 ciclos de carga-descarga a 10 A g⁻¹.

O composto hierárquico poroso de carbono esférico/grafeno (CSG) foi preparado por Zhang e colaboradores [21] por um método de auto-montagem proposto para materiais de eletrodos para supercapacitores. As esferas de carbono (CS) foram escolhidas como espaçadores para o grafeno devido ao seu tamanho submicrométrico, reduzindo a agregação do grafeno, ocasionando a melhora da área superficial específica e com porosidades acessíveis por íons. No sistema de dois eletrodos, o capacitor com CSG apresentou uma capacitância específica de 303,8 F g⁻¹ em KOH e 280,0 F g⁻¹ em [BMIM][BF₄], apresentando também uma alta densidade de energia de 87,5 Wh kg⁻¹ no eletrólito [BMIM][BF₄]. Após 5000 ciclos, a retenção da capacitância específica foi de 95,3% em KOH e 90,1% em [BMIM][BF₄]. Os autores atribuíram o excelente desempenho eletroquímico à nova estrutura porosa hierárquica.

Xiao-Feng e colaboradores [20] estudaram um supercapacitor eletroquímico empregando líquidos iônicos como solvente para síntese do material e também como eletrólito. O carbono hierárquico poroso (GPC) baseado em grafeno foi sintetizado através de um método ionotérmico, que se refere à utilização de líquidos iônicos como solvente e como agente direcionador de estrutura ao mesmo tempo, e apresentou uma

capacitância específica elevada de 313 F g^{-1} e 212 F g^{-1} a uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ em eletrólitos líquidos aquosos e iônicos, respectivamente. Uma densidade de energia promovida de $90,4 \text{ W h kg}^{-1}$ foi obtida com eletrólito de líquido iônico puro, valor este que foi aproximadamente 8 vezes maior do que o obtido para o eletrólito aquoso. Os autores afirmaram que o processo ionotérmico garantiu a aquisição da estrutura porosa hierárquica e a alta área de superfície, enquanto que o eletrólito líquido iônico assegurou uma tensão de operação mais ampla, o que ajudou a aumentar a densidade de energia dos EDLCs.

Todos os trabalhos descritos mostram o potencial uso de estruturas de grafenos com elevada porosidade para a aplicação em supercapacitores eletroquímicos, além do emprego de líquido iônico como eletrólito. Estes estudos podem apoiar a análise crítica dos resultados alcançados até o momento do ponto de vista de elaboração de eletrodos modificados e a elaboração de propostas de continuidade da pesquisa.

CAPÍTULO 6

Conclusões

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo de nanomateriais de carbono, bem como de líquidos iônicos, visando à aplicação direta desses materiais na construção de capacitores eletroquímicos no estado sólido. Um estudo inicial para a produção do óxido de grafite a ser utilizado no desenvolvimento do trabalho foi realizado variando-se a temperatura e a potência de reação no reator micro-ondas. O GrO obtido foi então esfoliado, produzindo assim o óxido de grafeno, o qual foi empregado na elaboração de um novo eletrólito compósito e na obtenção do óxido de grafeno reduzido após os processos de redução química e térmica, sendo este utilizado como material do eletrodo.

O método de produção de GO através de GrO obtido via micro-ondas, cujo pedido de patente foi submetido, pode ser aplicado com sucesso. Com a temperatura de 70 °C e uma potência de 250 W na reação em micro-ondas, foi possível a obtenção de GrO com alto grau de oxidação, alta estabilidade térmica e que proporciona GO de poucas camadas e com preservação adequada de suas dimensões laterais. O tempo extremamente reduzido para a síntese de GrO (rampa de aquecimento de 10 min e isoterma de 10 min), bem como a qualidade do produto final, contribuem para uma maior viabilidade e atratividade de aplicações relacionadas a essa linha de materiais (GrO, GO e rGO).

Posteriormente à produção do GO, este trabalho de tese teve como foco o desenvolvimento de um eletrólito compósito visando melhorias na compatibilidade do eletrólito com o material do eletrodo, através da incorporação de baixas porcentagens de óxido de grafeno em diferentes classes de líquidos iônicos, comparando o efeito da junção LI-GO nas propriedades dos eletrólitos para posterior aplicação em supercapacitores. Para isso, o óxido de grafeno utilizado no eletrólito, e o óxido de grafeno reduzido utilizado como material do eletrodo para o supercapacitor foram sintetizados e a caracterização dos mesmos foi apresentada: caracterização térmica (TG), estrutural (FTIR, DRX e Raman), morfológica (MET e AFM) e elétrica (quatro pontas). Um estudo do eletrólito compósito também foi apresentado, com caracterização térmica, de dispersabilidade e viscosidade, e caracterizações elétricas (LSV e EIE). Por fim, um estudo eletroquímico aplicando os materiais obtidos em supercapacitores mostrou bom desempenho para o eletrólito compósito, apresentando uma capacitância específica de 95,2 F g⁻¹ na densidade de corrente de 1,5 A g⁻¹. Este trabalho, no melhor

do nosso conhecimento, foi o primeiro na literatura que mostrou um estudo na área de supercapacitores abordando a incorporação direta de óxido de grafeno em líquidos iônicos. Esta contribuição é certamente a mais importante que este trabalho doutoramento trouxe para o campo de materiais e dispositivos de estocagem e conversão de energia.

Após a elaboração e aplicação do eletrólito compósito, o foco do estudo foi na preparação de um eletrodo compósito estruturado hierarquicamente, utilizando um método de síntese relativamente simples e não citado na literatura para a redução térmica do óxido de grafite via micro-ondas na presença de líquido iônico, no sentido de obter nanomateriais de grafeno com morfologia e porosidade desejáveis para ganhos nas propriedades eletroquímicas. A originalidade da estratégia é clara e muitos esforços experimentais foram feitos para o desenvolvimento do eletrodo nanoestruturado. A caracterização térmica, morfológica, espectroscópica e eletroquímica do material obtido foi realizada, para avaliar as propriedades dos compósitos rGO/LI. A compreensão da estrutura do material sintetizado auxiliou no entendimento dos resultados obtidos no dispositivo final, os quais apresentaram valores de capacitância baixos, $3,8 \text{ F g}^{-1}$ para o rGO/LI-150 e $8,3 \text{ F g}^{-1}$ para o rGO/LI, ambos na densidade de corrente de $1,5 \text{ A g}^{-1}$, consequência da não expansão completa do GrO.

Desta maneira, a partir do trabalho aqui realizado e com base na literatura, melhorias no processo de síntese visando a expansão/exfoliação do rGO/LI podem ser propostas, sejam com variações de parâmetros instrumentais e/ou adição de diferentes materiais e proporções, visando um processo simples e de baixo custo capaz de produzir materiais hierárquicos de grafenos com propriedades interessantes para uso como eletrodos, acrescentando contribuições para a área de supercapacitores envolvendo este tipo de material.

CAPÍTULO 7

Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y.K. Ahn, B. Kim, J. Ko, D.J. You, Z. Yin, H. Kim, D. Shin, S. Cho, J. Yoo, Y.S. Kim, All solid state flexible supercapacitors operating at 4 V with a cross-linked polymer-ionic liquid electrolyte, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 4386-4391.
- [2] A.F. Carvalho, T. Holz, N.F. Santos, M.C. Ferro, M.A. Martins, A.J.S. Fernandes, R.F. Silva, F.M. Costa, Simultaneous CVD synthesis of graphene-diamond hybrid films, *Carbon*, 98 (2016) 99-105.
- [3] W.K. Chee, H.N. Lim, Z. Zainal, N.M. Huang, I. Harrison, Y. Andou, Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 4153-4172.
- [4] Y. Dong, Z.-S. Wu, W. Ren, H.-M. Cheng, X. Bao, Graphene: a promising 2D material for electrochemical energy storage, *Science Bulletin*, 62 (2017) 724-740.
- [5] H. Jeon, J.H. Han, D.M. Yu, J.Y. Lee, T.-H. Kim, Y.T. Hong, Synthesis of mesoporous reduced graphene oxide by Zn particles for electrodes of supercapacitor in ionic liquid electrolyte, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45 (2017) 105-110.
- [6] J.P.C. Trigueiro, R.L. Lavall, G.G. Silva, Nanocomposites of Graphene Nanosheets/Multiwalled Carbon Nanotubes as Electrodes for In-plane Supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 187 (2016) 312-322.
- [7] J.B. Goodenough, Energy storage materials: A perspective, *Energy Storage Materials*, 1 (2015) 158-161.
- [8] N.-S. Choi, Z. Chen, S.A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L.F. Nazar, J. Cho, P.G. Bruce, Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 9994-10024.
- [9] J. Xiong, C. Han, Z. Li, S. Dou, Effects of nanostructure on clean energy: big solutions gained from small features, *Science Bulletin*, 60 (2015) 2083-2090.
- [10] D.R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J.M. Pringle, P.C. Howlett, G.D. Elliott, J.H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C.A. Angell, Energy applications of ionic liquids, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 232-250.
- [11] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nature Materials*, 8 (2009) 621-629.

- [12] M. Smiglak, J.M. Pringle, X. Lu, L. Han, S. Zhang, H. Gao, D.R. MacFarlane, R.D. Rogers, Ionic liquids for energy, materials, and medicine, *Chemical Communications*, 50 (2014) 9228-9250.
- [13] T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids, *Advanced Materials*, 22 (2010) 1196-1221.
- [14] B.C. Lin, T.Y. Feng, F.Q. Chu, S. Zhang, N.Y. Yuan, G. Qiao, J.N. Ding, Poly(ionic liquid)/ionic liquid/graphene oxide composite quasi solid-state electrolytes for dye sensitized solar cells, *Rsc Advances*, 5 (2015) 57216-57222.
- [15] B.C. Lin, H. Shang, F.Q. Chu, Y.R. Ren, N.Y. Yuan, B.P. Jia, S. Zhang, X.M. Yu, Y.Q. Wei, J.N. Ding, Ionic liquid-tethered Graphene Oxide/Ionic Liquid Electrolytes for Highly Efficient Dye Sensitized Solar Cells, *Electrochimica Acta*, 134 (2014) 209-214.
- [16] J.P.C. Trigueiro, R.L. Lavall, G.G. Silva, Supercapacitors based on modified graphene electrodes with poly(ionic liquid), *Journal of Power Sources*, 256 (2014) 264-273.
- [17] Q.G. Shao, J. Tang, Y.X. Lin, J. Li, F.X. Qin, K. Zhang, J.S. Yuan, L.C. Qin, Ionic liquid modified graphene for supercapacitors with high rate capability, *Electrochimica Acta*, 176 (2015) 1441-1446.
- [18] J. Liu, X. Cheng, A. Shashurin, M. Keidar, Review of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotubes and Graphene, 2012.
- [19] K. Halab Shaeli Iessa, Y. Zhang, G. Zhang, F. Xiao, S. Wang, Conductive porous sponge-like ionic liquid-graphene assembly decorated with nanosized polyaniline as active electrode material for supercapacitor, *Journal of Power Sources*, 302 (2016) 92-97.
- [20] X.-F. Hao, Y. Yan, L.-G. Gao, W.-S. Mu, C. Hao, Ionothermal Synthesis of Graphene-Based Hierarchically Porous Carbon for High-Energy Supercapacitors with Ionic Liquid Electrolyte, *Electrochimica Acta*, 241 (2017) 124-131.
- [21] N. Zhang, N. Gao, C. Fu, D. Liu, S. Li, L. Jiang, H. Zhou, Y. Kuang, Hierarchical porous carbon spheres/graphene composite for supercapacitor with both aqueous solution and ionic liquid, *Electrochimica Acta*, 235 (2017) 340-347.
- [22] H. Su, H. Zhang, F. Liu, F. Chun, B. Zhang, X. Chu, H. Huang, W. Deng, B. Gu, H. Zhang, X. Zheng, M. Zhu, W. Yang, High power supercapacitors based on

hierarchically porous sheet-like nanocarbons with ionic liquid electrolytes, *Chemical Engineering Journal*, 322 (2017) 73-81.

[23] Z. Zhang, F. Xiao, L. Qian, J. Xiao, S. Wang, Y. Liu, Facile Synthesis of 3D MnO₂-Graphene and Carbon Nanotube-Graphene Composite Networks for High-Performance, Flexible, All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors, 2014.

[24] H. Gao, Y. Sun, J. Zhou, R. Xu, H. Duan, Mussel-Inspired Synthesis of Polydopamine-Functionalized Graphene Hydrogel as Reusable Adsorbents for Water Purification, 2012.

[25] C. Hu, L. Song, Z. Zhang, N. Chen, Z. Feng, L. Qu, Tailored graphene systems for unconventional applications in energy conversion and storage devices, *Energy & Environmental Science*, 8 (2015) 31-54.

[26] A. Du, Z. Zhu, S.C. Smith, Multifunctional Porous Graphene for Nanoelectronics and Hydrogen Storage: New Properties Revealed by First Principle Calculations, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 2876-2877.

[27] V.G.N. Castro, J. C.; Pereira, N. M.; Assis A. L.; Montoro, L. A.; Silva, G. G., Processo de obtenção de óxido de grafite e de óxido de grafeno, produtos e usos. Pedido de patente no INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Brasil, 2016.

[28] S. Werner, M. Haumann, P. Wasserscheid, Ionic Liquids in Chemical Engineering, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1 (2010) 203-230.

[29] M. Koel, Ionic Liquids in Chemical Analysis, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 35 (2005) 177-192.

[30] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications, *Applied Catalysis A: General*, 373 (2010) 1-56.

[31] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnik, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5567-5580.

[32] G.P. Pandey, S.A. Hashmi, Y. Kumar, Performance Studies of Activated Charcoal Based Electrical Double Layer Capacitors with Ionic Liquid Gel Polymer Electrolytes, *Energy & Fuels*, 24 (2010) 6644-6652.

[33] R.S. Borges, H. Ribeiro, R.L. Lavall, G.G. Silva, Temperature stable supercapacitors based on ionic liquid and mixed functionalized carbon nanomaterials, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (2012) 3573-3580.

- [34] J. Hou, Y. Shao, M.W. Ellis, R.B. Moore, B. Yi, Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 15384-15402.
- [35] E. Coadou, L. Timperman, J. Jacquemin, H. Galiano, C. Hardacre, M. Anouti, Comparative Study on Performances of Trimethyl-Sulfonium and Trimethyl-Ammonium Based Ionic Liquids in Molecular Solvents as Electrolyte for Electrochemical Double Layer Capacitors, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 10315-10325.
- [36] L. Mao, Y. Li, C.Y. Chi, H.S.O. Chan, J.S. Wu, Conjugated polyfluorene imidazolium ionic liquids intercalated reduced graphene oxide for high performance supercapacitor electrodes, *Nano Energy*, 6 (2014) 119-128.
- [37] M. Smiglak, A. Metlen, R.D. Rogers, The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials—Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook, *Accounts of Chemical Research*, 40 (2007) 1182-1192.
- [38] M. Smiglak, J. Pringle, X. Lu, L. Han, S. Zhang, H. Gao, D. R MacFarlane, R. Rogers, *Ionic liquids for energy, materials, and medicine*, 2014.
- [39] S.G. Zhang, K. Dokko, M. Watanabe, Porous ionic liquids: synthesis and application, *Chemical Science*, 6 (2015) 3684-3691.
- [40] S.G. Zhang, K. Dokko, M. Watanabe, Carbon materialization of ionic liquids: from solvents to materials, *Materials Horizons*, 2 (2015) 168-197.
- [41] S. Kazemiabnavi, Z. Zhang, K. Thornton, S. Banerjee, Electrochemical Stability Window of Imidazolium-Based Ionic Liquids as Electrolytes for Lithium Batteries, *The Journal of Physical Chemistry B*, 120 (2016) 5691-5702.
- [42] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 228-240.
- [43] D. Sun, X. Yan, J. Lang, Q. Xue, High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper, *Journal of Power Sources*, 222 (2013) 52-58.
- [44] Q. Ke, J. Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review, *Journal of Materiomics*, 2 (2016) 37-54.
- [45] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [46] D. Wei, A. Ivaska, Applications of ionic liquids in electrochemical sensors, *Analytica Chimica Acta*, 607 (2008) 126-135.

- [47] J.M. Romo-Herrera, M. Terrones, H. Terrones, S. Dag, V. Meunier, Covalent 2D and 3D Networks from 1D Nanostructures: Designing New Materials, *Nano Letters*, 7 (2007) 570-576.
- [48] J. Wang, S. Kaskel, KOH activation of carbon-based materials for energy storage, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 23710-23725.
- [49] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna, P. Simon, Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon, 2010.
- [50] H. Zhang, X. Zhang, X. Sun, Y. Ma, Shape-controlled synthesis of nanocarbons through direct conversion of carbon dioxide, *Scientific Reports*, 3 (2013) 3534.
- [51] H. Zhang, X. Zhang, X. Sun, D. Zhang, H. Lin, C. Wang, H. Wang, Y. Ma, Large-Scale Production of Nanographene Sheets with a Controlled Mesoporous Architecture as High-Performance Electrochemical Electrode Materials, *ChemSusChem*, 6 (2013) 1084-1090.
- [52] H. Zhang, K. Wang, X. Zhang, H. Lin, X. Sun, C. Li, Y. Ma, Self-generating graphene and porous nanocarbon composites for capacitive energy storage, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 11277-11286.
- [53] V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures, *Chemical Reviews*, 115 (2015) 4744-4822.
- [54] V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, Carbide-Derived Carbons – From Porous Networks to Nanotubes and Graphene, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 810-833.
- [55] D.-W. Wang, F. Li, M. Liu, G.Q. Lu, H.-M. Cheng, 3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 373-376.
- [56] L. Zhang, X. Yang, F. Zhang, G. Long, T. Zhang, K. Leng, Y. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, M. Zhang, Y. Chen, Controlling the Effective Surface Area and Pore Size Distribution of sp² Carbon Materials and Their Impact on the Capacitance Performance of These Materials, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 5921-5929.
- [57] C. Liang, Z. Li, S. Dai, Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 3696-3717.

- [58] T.R. Gaffney, Porous solids for air separation, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1 (1996) 69-75.
- [59] J.J. Freeman, *Active carbon* Edited by R. C. Bansal, J.-B. Donnet and F. Stoeckli. Marcel Dekker, New York, 1988, pp. xiv + 482, US\$150.00. ISBN 0-8247-7842-1, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 48 (1990) 240-241.
- [60] R. Li, L. Zhang, P. Wang, Rational design of nanomaterials for water treatment, *Nanoscale*, 7 (2015) 17167-17194.
- [61] R. Narayanan, H. Vijwani, S.M. Mukhopadhyay, P.R. Bandaru, Electrochemical charge storage in hierarchical carbon manifolds, *Carbon*, 99 (2016) 267-271.
- [62] S. Sainio, T. Palomäki, S. Rhode, M. Kauppila, O. Pitkänen, T. Selkälä, G. Toth, M. Moram, K. Kordas, J. Koskinen, T. Laurila, Carbon nanotube (CNT) forest grown on diamond-like carbon (DLC) thin films significantly improves electrochemical sensitivity and selectivity towards dopamine, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 211 (2015) 177-186.
- [63] Y. Chen, X. Zhang, H. Zhang, X. Sun, D. Zhang, Y. Ma, High-performance supercapacitors based on a graphene-activated carbon composite prepared by chemical activation, *RSC Advances*, 2 (2012) 7747-7753.
- [64] Z.-L. Xie, D.S. Su, *Ionic Liquid Based Approaches to Carbon Materials Synthesis*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015 (2015) 1137-1147.
- [65] Y. Yan, Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, Ionothermal synthesis of sulfur-doped porous carbons hybridized with graphene as superior anode materials for lithium-ion batteries, *Chemical Communications*, 48 (2012) 10663-10665.
- [66] X. Cao, Y. Shi, W. Shi, G. Lu, X. Huang, Q. Yan, Q. Zhang, H. Zhang, Preparation of Novel 3D Graphene Networks for Supercapacitor Applications, *Small*, 7 (2011) 3163-3168.
- [67] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang, Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications, *Small*, 7 (2011) 1876-1902.
- [68] F. Wan, J.-Z. Guo, X.-H. Zhang, J.-P. Zhang, H.-Z. Sun, Q. Yan, D.-X. Han, L. Niu, X.-L. Wu, In Situ Binding Sb Nanospheres on Graphene via Oxygen Bonds as Superior Anode for Ultrafast Sodium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 7790-7799.

- [69] Y. You, W. Zeng, Y.-X. Yin, J. Zhang, C.-P. Yang, Y. Zhu, Y.-G. Guo, Hierarchically micro/mesoporous activated graphene with a large surface area for high sulfur loading in Li-S batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 4799-4802.
- [70] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A.K. Bhowmick, A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in Polymer Science*, 36 (2011) 638-670.
- [71] B.T. Kelly, *Physics of graphite*, Applied Science, United Kingdom, 1981.
- [72] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6 (2007) 183.
- [73] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 132-145.
- [74] J.C. Shelton, H.R. Patil, J.M. Blakely, Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition, *Surface Science*, 43 (1974) 493-520.
- [75] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306 (2004) 666-669.
- [76] S.H. Domingues, *Fimes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno* Química, Universidade Federal do Spartan, 2013, pp. 118.
- [77] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, Graphene based new energy materials, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 1113-1132.
- [78] X. Lu, H. Dou, B. Gao, C. Yuan, S. Yang, L. Hao, L. Shen, X. Zhang, A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 5115-5121.
- [79] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K.A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla, Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 2577-2583.
- [80] M. Yu, R. Li, M. Wu, G. Shi, Graphene materials for lithium-sulfur batteries, *Energy Storage Materials*, 1 (2015) 51-73.
- [81] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, The role of graphene for electrochemical energy storage, 2015.
- [82] W. Lv, Z. Li, Y. Deng, Q.-H. Yang, F. Kang, Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: Opportunities and challenges, *Energy Storage Materials*, 2 (2016) 107-138.

- [83] H. Wu, Y. Zhang, L. Cheng, L. Zheng, Y. Li, W. Yuan, X. Yuan, Graphene based architectures for electrochemical capacitors, *Energy Storage Materials*, 5 (2016) 8-32.
- [84] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B.Z. Jang, Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density, *Nano Letters*, 10 (2010) 4863-4868.
- [85] K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nature Materials*, 8 (2009) 203.
- [86] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N Marchenkov, E. Conrad, P. N First, W. A de Heer, Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene, 2006.
- [87] W. Ai, X. Cao, Z. Sun, J. Jiang, Z. Du, L. Xie, Y. Wang, X. Wang, H. Zhang, W. Huang, T. Yu, Redox-crosslinked graphene networks with enhanced electrochemical capacitance, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 12924-12930.
- [88] N. Behabtu, J.R. Lomeda, M.J. Green, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, D.V. Kosynkin, D. Tsentelovich, A.N.G. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J.M. Tour, M. Pasquali, Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene, *Nature Nanotechnology*, 5 (2010) 406.
- [89] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45 (2007) 1558-1565.
- [90] M.J. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 4396-4404.
- [91] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Communications*, 146 (2008) 351-355.
- [92] J.S. Bunch, S.S. Verbridge, J.S. Alden, A.M. van der Zande, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets, *Nano Letters*, 8 (2008) 2458-2462.
- [93] J. Moser, A. Barreiro, A. Bachtold, Current-induced cleaning of graphene, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 163513.

- [94] H.M. Jeong, J.W. Lee, W.H. Shin, Y.J. Choi, H.J. Shin, J.K. Kang, J.W. Choi, Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes, *Nano Letters*, 11 (2011) 2472-2477.
- [95] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, 56 (2011) 1178-1271.
- [96] T. Kim, H. Lee, J. Kim, K.S. Suh, Synthesis of Phase Transferable Graphene Sheets Using Ionic Liquid Polymers, *ACS Nano*, 4 (2010) 1612-1618.
- [97] C. Gómez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets, *Nano Letters*, 7 (2007) 3499-3503.
- [98] H.-J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H.K. Park, I.-S. Jung, M.H. Jin, H.-K. Jeong, J.M. Kim, J.-Y. Choi, Y.H. Lee, Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 1987-1992.
- [99] C.Y. Neo, J. Ouyang, Graphene oxide as auxiliary binder for TiO₂ nanoparticle coating to more effectively fabricate dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 222 (2013) 161-168.
- [100] T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány, Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer, *Carbon*, 43 (2005) 87-94.
- [101] H. Zheng, F. Tang, Y. Jia, L. Wang, Y. Chen, M. Lim, L. Zhang, G. Lu, Layer-by-layer assembly and electrochemical properties of sandwiched film of manganese oxide nanosheet and carbon nanotube, *Carbon*, 47 (2009) 1534-1542.
- [102] H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors, *ACS Nano*, 2 (2008) 463-470.
- [103] C.E. Hamilton, Barron, A. R. , *Graphene*, 2012.
- [104] B.C. Brodie, Ueber das Atomgewicht des Graphits, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 114 (1860) 6-24.
- [105] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1339-1339.
- [106] X. Cui, C. Zhang, R. Hao, Y. Hou, Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene, *Nanoscale*, 3 (2011) 2118-2126.

- [107] R.V. Salvatierra, S.H. Domingues, M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite, *Carbon*, 57 (2013) 410-415.
- [108] L.-Y. Meng, S.-J. Park, Influence of pH condition on colloidal suspension of exfoliated graphene oxide by electrostatic repulsion, *Journal of Solid State Chemistry*, 186 (2012) 99-103.
- [109] U. Hofmann, E. König, Untersuchungen über Graphitoxyd, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 234 (1937) 311-336.
- [110] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31 (1898) 1481-1487.
- [111] M.M. Viana, M. Lima, J.C. Forsythe, V.S. Gangoli, M.J. Cho, Y.H. Cheng, G.G. Silva, M.S. Wong, V. Caliman, Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26 (2015) 978-984.
- [112] W.K. Park, Y. Yoon, Y.H. Song, S.Y. Choi, S. Kim, Y. Do, J. Lee, H. Park, D.H. Yoon, W.S. Yang, High-efficiency exfoliation of large-area mono-layer graphene oxide with controlled dimension, *Scientific Reports*, 7 (2017) 16414.
- [113] Z.-L. Chen, F.-Y. Kam, R.G.S. Goh, J. Song, G.-K. Lim, L.-L. Chua, Influence of Graphite Source on Chemical Oxidative Reactivity, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 2944-2949.
- [114] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, Chemical functionalization of graphene, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 344205.
- [115] C. Chen, Q.-H. Yang, Y. Yang, W. Lv, Y. Wen, P.-X. Hou, M. Wang, H.-M. Cheng, Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane, *Advanced Materials*, 21 (2009) 3007-3011.
- [116] X.-N. Zuo, A. Di Martino, C. Kelly, Z.E. Shehzad, D.G. Gee, D.F. Klein, F.X. Castellanos, B.B. Biswal, M.P. Milham, The oscillating brain: Complex and reliable, *NeuroImage*, 49 (2010) 1432-1445.
- [117] S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, *Carbon*, 49 (2011) 3019-3023.
- [118] S.H. Huh, Thermal reduction of graphene oxide, in: M. S. (Ed.) *Physics and applications of graphene - experiments*, InTech, Vienna, 2011, pp. 73.

- [119] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 832-842.
- [120] Z. González, C. Botas, P. Álvarez, S. Roldán, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in Vanadium Redox Flow Batteries, *Carbon*, 50 (2012) 828-834.
- [121] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 8535-8539.
- [122] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide, *Carbon*, 52 (2013) 476-485.
- [123] Q. Du, M. Zheng, L. Zhang, Y. Wang, J. Chen, L. Xue, W. Dai, G. Ji, J. Cao, Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 3897-3903.
- [124] N. Garino, A. Sacco, M. Castellino, J.A. Muñoz-Tabares, M. Armandi, A. Chiodoni, C.F. Pirri, One-Pot Microwave-Assisted Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Iron Oxide Nanocomposite Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemistrySelect*, 1 (2016) 3640-3646.
- [125] M. Ates, Y. Bayrak, O. Yoruk, S. Caliskan, Reduced graphene oxide/Titanium oxide nanocomposite synthesis via microwave-assisted method and supercapacitor behaviors, *Journal of Alloys and Compounds*, 728 (2017) 541-551.
- [126] F. Iskandar, U. Hikmah, E. Stavila, A.H. Aimon, Microwave-assisted reduction method under nitrogen atmosphere for synthesis and electrical conductivity improvement of reduced graphene oxide (rGO), *RSC Advances*, 7 (2017) 52391-52397.
- [127] A. Walcarius, Mesoporous materials and electrochemistry, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 4098-4140.
- [128] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai, Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage, *Advanced Materials*, 23 (2011) 4828-4850.
- [129] M. Conte, *Supercapacitors Technical Requirements for New Applications*, 2010.

- [130] P.J. Hall, M. Mirzaeian, S.I. Fletcher, F.B. Sillars, A.J.R. Rennie, G.O. Shitta-Bey, G. Wilson, A. Cruden, R. Carter, Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance, *Energy & Environmental Science*, 3 (2010) 1238-1251.
- [131] M. Mirzaeian, Q. Abbas, A. Ogwu, P. Hall, M. Goldin, M. Mirzaeian, H.F. Jirandehi, Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 25565-25587.
- [132] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4889-4899.
- [133] B.W. Ricketts, C. Ton-That, Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes, *Journal of Power Sources*, 89 (2000) 64-69.
- [134] J.R. Miller, A. Burke, *Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications*, 2008.
- [135] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2483-2498.
- [136] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, 7 (2008) 845-854.
- [137] C. Meng, O.Z. Gall, P.P. Irazoqui, A flexible super-capacitive solid-state power supply for miniature implantable medical devices, *Biomedical Microdevices*, 15 (2013) 973-983.
- [138] J.J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B.G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A.L. Mohana Reddy, J. Yu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors, *Nano Letters*, 11 (2011) 1423-1427.
- [139] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 11-27.
- [140] P. Sharma, T.S. Bhatti, A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 2901-2912.
- [141] M. Müller, B. Kastening, The double layer of activated carbon electrodes: Part 1. The contribution of ions in the pores, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 374 (1994) 149-158.
- [142] C.-C. Hu, T.-W. Tsou, Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 105-109.

- [143] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor, 2004.
- [144] J.-K. Chang, M.-T. Lee, W.-T. Tsai, In situ Mn K-edge X-ray absorption spectroscopic studies of anodically deposited manganese oxide with relevance to supercapacitor applications, *Journal of Power Sources*, 166 (2007) 590-594.
- [145] M.J. Earle, K.R. Seddon, Ionic Liquids: Green Solvents for the Future, *Clean Solvents*, American Chemical Society 2002, pp. 10-25.
- [146] S. Forsyth, J. Golding, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, N-methyl-N-alkylpyrrolidinium tetrafluoroborate salts: ionic solvents and solid electrolytes, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 1753-1757.
- [147] M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry-a review, *Chem PhysChem*, 5 (2004) 1106.
- [148] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors, *Nano Letters*, 8 (2008) 3498-3502.
- [149] X.Q. Fan, L.P. Wang, High-performance lubricant additives based on modified graphene oxide by ionic liquids, *Journal of Colloid and Interface Science*, 452 (2015) 98-108.
- [150] S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets, *Carbon*, 44 (2006) 3342-3347.
- [151] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide, *Langmuir*, 25 (2009) 5957-5968.
- [152] L.J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang, Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 11027-11032.
- [153] U.J. Kim, C.A. Furtado, X. Liu, G. Chen, P.C. Eklund, Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 15437-15445.
- [154] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, M. Chhowalla, K. Cho, Y.J. Chabal, Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide, *Nature Materials*, 9 (2010) 840.

- [155] F.A. Miller, Spectra of X–H Systems (with Emphasis on O–H and N–H Groups), Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra, John Wiley & Sons, Inc.2004, pp. 163-178.
- [156] T.T. Tung, T.Y. Kim, J.P. Shim, W.S. Yang, H. Kim, K.S. Suh, Poly(ionic liquid)-stabilized graphene sheets and their hybrid with poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Organic Electronics*, 12 (2011) 2215-2224.
- [157] H.L. Guo, X.F. Wang, Q.Y. Qian, F.B. Wang, X.H. Xia, A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets, *Acs Nano*, 3 (2009) 2653-2659.
- [158] X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen, Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 4812-4819.
- [159] D. Zhang, T. Yan, L. Shi, Z. Peng, X. Wen, J. Zhang, Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composites, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 14696-14704.
- [160] V. Skákalová, Graphene: properties, preparation, characterisation and devices (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials), 2013.
- [161] F. Liu, S.Y. Song, D.F. Xue, H.J. Zhang, Folded Structured Graphene Paper for High Performance Electrode Materials, *Advanced Materials*, 24 (2012) 1089-1094.
- [162] U. Khan, H. Porwal, A. O'Neill, K. Nawaz, P. May, J.N. Coleman, Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration, *Langmuir*, 27 (2011) 9077-9082.
- [163] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Progress in Materials Science*, 57 (2012) 1061-1105.
- [164] E.A. Obraztsova, A.V. Osadchy, E.D. Obraztsova, S. Lefrant, I.V. Yaminsky, Statistical analysis of atomic force microscopy and Raman spectroscopy data for estimation of graphene layer numbers, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 245 (2008) 2055-2059.
- [165] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Intercalation compounds of graphite, *Advances in Physics*, 30 (1981) 139-326.
- [166] C.-Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, X. Tang, C.-H. Tsai, L.-J. Li, Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 5674-5680.

- [167] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letters*, 97 (2006) 187401.
- [168] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*, 143 (2007) 47-57.
- [169] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide, *Advanced Materials*, 22 (2010) 4467-4472.
- [170] M. Castriota, E. Cazzanelli, D. Pacilè, L. Papagno, Ç.O. Girit, J.C. Meyer, A. Zettl, M. Giarola, G. Mariotto, Spatial dependence of Raman frequencies in ordered and disordered monolayer graphene, *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 608-613.
- [171] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports*, 473 (2009) 51-87.
- [172] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 1276-1290.
- [173] M. Sun, G. Wang, X. Li, C. Li, Irradiation preparation of reduced graphene oxide/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 245 (2014) 436-444.
- [174] S. Kerisit, B. Schwenzer, M. Vijayakumar, Effects of Oxygen-Containing Functional Groups on Supercapacitor Performance, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (2014) 2330-2334.
- [175] T. Romann, O. Oll, P. Pikma, H. Tamme, E. Lust, Surface chemistry of carbon electrodes in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid - an in situ infrared study, *Electrochimica Acta*, 125 (2014) 183-190.
- [176] Y.S. Ye, H. Wang, S.G. Bi, Y. Xue, Z.G. Xue, Y.G. Liao, X.P. Zhou, X.L. Xie, Y.W. Mai, Enhanced ion transport in polymer-ionic liquid electrolytes containing ionic liquid-functionalized nanostructured carbon materials, *Carbon*, 86 (2015) 86-97.
- [177] L.M. Viculis, J.J. Mack, O.M. Mayer, H.T. Hahn, R.B. Kaner, Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 974-978.

- [178] Y.-S. Ye, J. Rick, B.-J. Hwang, Ionic liquid polymer electrolytes, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 2719-2743.
- [179] J.P.C. Trigueiro, R.S. Borges, R.L. Lavall, H.D.R. Calado, G.G. Silva, Polymeric nanomaterials as electrolyte and electrodes in supercapacitors, *Nano Research*, 2 (2009) 733-739.
- [180] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *The Journal of Chemical Physics*, 53 (1970) 1126-1130.
- [181] A.M. O'Mahony, D.S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R.G. Compton, Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53 (2008) 2884-2891.
- [182] K.K. Denshchikov, M.Y. Izmaylova, A.Z. Zhuk, Y.S. Vygodskii, V.T. Novikov, A.F. Gerasimov, 1-Methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate with activated carbon for electrochemical double layer supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 7506-7510.
- [183] K. Xu, M. S. Ding, R. Jow, Better quantification of electrochemical stability limits for electrolytes in double layer capacitors, 2001.
- [184] M.P.S. Mousavi, B.E. Wilson, S. Kashefolgheta, E.L. Anderson, S. He, P. Bühlmann, A. Stein, Ionic Liquids as Electrolytes for Electrochemical Double-Layer Capacitors: Structures that Optimize Specific Energy, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 3396-3406.
- [185] J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy : emphasizing solid materials and systems*, New York: Wiley 1987.
- [186] R. Hagiwara, Y. Ito, Room temperature ionic liquids of alkyylimidazolium cations and fluoroanions, *Journal of Fluorine Chemistry*, 105 (2000) 221-227.
- [187] C. Crestina S, S. Roberto F. de, J. Dupont, S. Paulo A. Z, Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução, 2001.
- [188] X.-H. Fan, Y.-P. Chen, C.-S. Su, Density and Viscosity Measurements for Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate ([Emim][BF₄]) with Dimethylacetamide, Dimethylformamide, and Dimethyl Sulfoxide, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61 (2016) 920-927.
- [189] D. Wei, T.W. Ng, Application of novel room temperature ionic liquids in flexible supercapacitors, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 1996-1999.

- [190] F.B. Sillars, S.I. Fletcher, M. Mirzaeian, P.J. Hall, Variation of electrochemical capacitor performance with room temperature ionic liquid electrolyte viscosity and ion size, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 6094-6100.
- [191] T. Sugimoto, Y. Atsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, M. Ishikawa, Ionic liquid electrolyte systems based on bis(fluorosulfonyl)imide for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 189 (2009) 802-805.
- [192] Z. Osman, M.I. Mohd Ghazali, L. Othman, K.B. Md Isa, AC ionic conductivity and DC polarization method of lithium ion transport in PMMA–LiBF₄ gel polymer electrolytes, *Results in Physics*, 2 (2012) 1-4.
- [193] K. Ghandi, *A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications*, 2013.
- [194] Y.W. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W.W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff, Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*, 332 (2011) 1537-1541.
- [195] J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, Ionogels, ionic liquid based hybrid materials, *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 907-925.
- [196] M.B. Moghaddam, E.K. Goharshadi, M.H. Entezari, P. Nancarrow, Preparation, characterization, and rheological properties of graphene–glycerol nanofluids, *Chemical Engineering Journal*, 231 (2013) 365-372.
- [197] M.A. Vorotyntsev, V.A. Zinovyeva, M. Picquet, Diffusional transport in ionic liquids: Stokes-Einstein relation or "sliding sphere" model? Ferrocene (Fc) in imidazolium liquids, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 5063-5070.
- [198] J. Niu, W.G. Pell, B.E. Conway, Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 725-740.
- [199] F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, Boca Raton, Florida, 2010.
- [200] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, New York 1999.
- [201] J. Li, J. Tang, J.S. Yuan, K. Zhang, Q.G. Shao, Y. Sun, L.C. Qin, Interactions between Graphene and Ionic Liquid Electrolyte in Supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 197 (2016) 84-91.

- [202] H. Zarrin, D. Higgins, Y. Jun, Z. Chen, M. Fowler, Functionalized Graphene Oxide Nanocomposite Membrane for Low Humidity and High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 20774-20781.
- [203] B. Xu, F. Wu, R.J. Chen, G.P. Cao, S. Chen, G.Q. Wang, Y.S. Yang, Room temperature molten salt as electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 773-778.
- [204] E.A.G. Ticianelli, E. R., *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*, 2^a ed., Ed. USP: São Paulo 2005.
- [205] Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu, Y. Ma, High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes, *Carbon*, 49 (2011) 573-580.
- [206] Z. Lei, L. Lu, X.S. Zhao, The electrocapacitive properties of graphene oxide reduced by urea, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6391-6399.
- [207] P. Tamailarasan, S. Ramaprabhu, Carbon Nanotubes-Graphene-Solidlike Ionic Liquid Layer-Based Hybrid Electrode Material for High Performance Supercapacitor, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 14179-14187.
- [208] C.-T. Hsieh, S.-M. Hsu, J.-Y. Lin, H. Teng, Electrochemical Capacitors Based on Graphene Oxide Sheets Using Different Aqueous Electrolytes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 12367-12374.
- [209] D.S. Yu, L.M. Dai, Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for Supercapacitors, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 467-470.
- [210] M.D. Stoller, R.S. Ruoff, Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, *Energy & Environmental Science*, 3 (2010) 1294-1301.
- [211] S. Roldan, D. Barreda, M. Granda, R. Menendez, R. Santamaria, C. Blanco, An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 1084-1092.
- [212] C. Xu, X. Liu, J. Cheng, K. Scott, A polybenzimidazole/ionic-liquid-graphite-oxide composite membrane for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 274 (2015) 922-927.
- [213] S. Randström, M. Montanino, G.B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, S. Passerini, Effect of water and oxygen traces on the cathodic stability of N-alkyl-N-

methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6397-6401.

[214] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.C. Qin, Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 17615-17624.

[215] A.J.R. Rennie, V.L. Martins, R.M. Torresi, P.J. Hall, Ionic Liquids Containing Sulfonium Cations as Electrolytes for Electrochemical Double Layer Capacitors, *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 23865-23874.

[216] G. Wu, P. Tan, D. Wang, Z. Li, L. Peng, Y. Hu, C. Wang, W. Zhu, S. Chen, W. Chen, High-performance Supercapacitors Based on Electrochemical-induced Vertical-aligned Carbon Nanotubes and Polyaniline Nanocomposite Electrodes, *Scientific Reports*, 7 (2017) 43676.

[217] N. Salehifar, J.S. Shayeh, S.O. Ranaei Siadat, K. Niknam, A. Ehsani, S. Kazemi Movahhed, Electrochemical study of supercapacitor performance of polypyrrole ternary nanocomposite electrode by fast Fourier transform continuous cyclic voltammetry, *RSC Advances*, 5 (2015) 96130-96137.

[218] P. Khanra, T. Kuila, S.H. Bae, N.H. Kim, J.H. Lee, Electrochemically exfoliated graphene using 9-anthracene carboxylic acid for supercapacitor application, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 24403-24410.

[219] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, F. Béguin, Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors, *Electrochemistry Communications*, 60 (2015) 21-25.

[220] J.-S. Lee, S.-I. Kim, J.-C. Yoon, J.-H. Jang, Chemical Vapor Deposition of Mesoporous Graphene Nanoballs for Supercapacitor, *ACS Nano*, 7 (2013) 6047-6055.