

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Mayara Cele Gonçalves Santos

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES
UTILIZANDO CARBONOS NANOESTRUTURADOS, ELETRÓLITOS
AQUOSOS, ORGÂNICO E LÍQUIDOS IÔNICOS**

Belo Horizonte

2020

UFMG/ICEX/DQ. 1.410^a

T. 642^a

Mayara Cele Gonçalves Santos

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES UTILIZANDO
CARBONOS NANOESTRUTURADOS, ELETRÓLITOS AQUOSOS, ORGÂNICO
E LÍQUIDOS IÔNICOS**

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.

Orientador: Professor Dr. Rodrigo Lassarote Lavall

Belo Horizonte

2020

Ficha Catalográfica

S237p Santos, Mayara Cele Gonçalves
2020 Preparação e caracterização de supercapacitores
T utilizando carbonos nanoestruturados, eletrólitos
aquosos, orgânico e líquidos iônicos [manuscrito] /
Mayara Cele Gonçalves Santos. 2020.
115 f. : il.

Orientador: Rodrigo Lassarote Lavall.

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

1. Físico-química - Teses. 2. Filtros elétricos de
resistência-capacitância - Teses. 3. Carbono ativado -
Teses. 4. Nanotubos de carbono - Teses. 5.
Nanotecnologia - Teses. 6. Eletrodos - Teses. 7.
Eletroquímica - Teses. 8. Hidroquinonas - Teses. I.
Lavall, Rodrigo Lassarote, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Preparação e Caracterização de Supercapacitores Utilizando Carbonos Nanoestruturados, Eletrólitos Aquosos, Orgânico e Líquidos Iônicos "

Mayara Cele Gonçalves Santos

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Rodrigo Lassarote Lavall - Orientador
UFMG

Eng. Mat. Alexander Hiroshi Kasama
PETROBRAS

Prof. Sergio Humberto Domingues
Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Tulio Matencio
UFMG

Profa. Arilza de Oliveira Porto
UFMG

Belo Horizonte, 26 de agosto de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Alexander Hiroshi Kasama, Usuário Externo**, em 26/08/2020, às 17:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lassarote Lavall, Professor do Magistério Superior**, em 26/08/2020, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Arlza de Oliveira Porto, Membro**, em 26/08/2020, às 17:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Humberto Domingues, Usuário Externo**, em 26/08/2020, às 17:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Assessor(a)**, em 28/08/2020, às 09:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0226478** e o código CRC **1F64AC77**.

DEDICATÓRIA

À minha mãe por ser sempre o meu maior exemplo e inspiração e ao meu pai (*in memoriam*) por todo o apoio, carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela vida e por mais uma oportunidade de aprendizado.

A minha mãe pelo apoio incondicional em todos os momentos, por ser minha maior incentivadora e razão para minhas lutas.

Ao meu pai, *in memoriam*, pelo apoio, paciência e carinho.

A minha família pela paciência com as minhas ausências, pela torcida e grande incentivo.

Ao Prof. Dr Rodrigo Lassarote Lavall pela orientação e dedicação que tornaram possível o desenvolvimento e conclusão deste trabalho. E principalmente pela grande compreensão e paciência frente os problemas que enfrentei no período do doutorado.

Ao Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega pela colaboração, por todo o conhecimento compartilhado, pela grande disposição em me ajudar em tudo e pela imensa paciência e amizade que foram fundamentais nesses seis anos de convivência e estão expressos em cada linha deste trabalho.

À prof^a. Glaura Goulart Silva pela acolhimento no Grupo de Materiais Poliméricos e Multicomponentes.

Aos amigos que fiz no laboratório: Debora, Pedro, Grasielli, Alan, Victor, João Paulo, Medeiros, Denis, Natalia, Larissa, Isabelle, Kelrie, Juliana e principalmente aos meus amigos/irmãos Garbas, Glenda e Luiza por todo apoio, carinho, incentivo, momentos de diversão extrema e por terem sempre palavras tranquilizadoras nos dias difíceis. Sem vocês não teria sido possível continuar o caminho.

Aos amigos que fazem parte da minha vida: Rogério, Fernanda, Andreza e Rose por me ouvir, consolar e incentivar em diversas etapas da minha vida.

Ao Prof. Dr Luiz Carlos Alves de Oliveira pelas medidas de adsorção / dessorção de N₂ e por sempre estar disposto a contribuir com o meu trabalho.

Ao Dr. Thiago Henrique Rodrigues da Cunha e ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno – CTNano da Universidade Federal de Minas Gerais pelo fornecimento dos *buckypapers*.

Aos membros da banca pelas imensas contribuições.

Aos professores e funcionários do programa de Pós-graduação em química.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação do Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall. O projeto contou com a colaboração do Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega (CEFET/MG).

RESUMO

No presente trabalho foram desenvolvidos capacitores de dupla camada elétrica, empregando diferentes matérias de carbono (carvão ativado, nanotubos de carbono e carbono mesoporoso) como eletrodos em conjunto com eletrólitos aquosos, orgânico e líquidos iônicos (LI) com diferentes tipos de cátions e ânions. O trabalho teve como objetivo analisar a influência na estabilidade e eficiência de supercapacitores baseados nos diferentes materiais de carbono e líquidos iônicos, bem como a sua comparação com células preparadas com eletrólitos aquoso e orgânico, com foco na determinação da janela de trabalho dos dispositivos. Com isso, foi estabelecido um método para se determinar a janela de estabilidade eletroquímica e parâmetros de célula para dispositivos baseados em líquidos iônicos, fundamentado no estudo da eficiência coulômbica e eficiência energética. Além disso, células simétricas e uma assimétrica construídas com eletrodos de matérias nanocompósitos (carbono mesoporoso combinado com diferentes nanotubos de carbono e óxido de grafeno reduzido) e o líquidos iônicos [EMI][BF₄] foram estudadas, visando melhorias na capacitância, densidades de energia e densidade de potência. A avaliação dos dispositivos construídos a partir dos nanocompósitos demonstrou que a adição de 30% de nanocargas à matriz mesoporosa foi eficaz na obtenção de materiais compósitos com maiores valores de condutividade elétrica, que acarretou supercapacitores com propriedades superiores em relação aos materiais de partida e outros compósitos citados na literatura. Por fim, as propriedades eletroquímicas de um eletrodo nanocompósito tipo *buckypaper* formado por nanotubos de carbono de paredes duplas e triplas e nanofibrilas de celulose foram avaliadas com o emprego de diferentes eletrólitos redox. O *buckypaper* compósito apresentou excelentes propriedades físico-químicas, incluindo baixa resistividade elétrica (20,3 S cm⁻¹) e propriedades mecânicas superiores às de um *buckypaper* preparado sem a adição das nanofibrilas de celulose. Além de ser flexível e dobrável, o filme nanocompósito apresentou aumento de 375% na resistência à tração e 400% na tensão máxima na ruptura. Como eletrodo, o *buckypaper* nanocompósito opera com alta retenção de capacitância em diferentes pHs com as diferentes espécies redox dissolvidas. Com destaque para a célula construída usando eletrólito à base de hidroquinona, que apresenta alta capacitância específica (380,8 F g⁻¹ a 1,0 A g⁻¹), e alta capacidade de retenção de capacitância (216,1 F g⁻¹ a 15 A g⁻¹), além de uma resistência à transferência de carga de 0,011 Ω.

Palavras-chave: Supercapacitores. Carbonos nanoestruturados. Nanocomposito. Líquidos iônicos. *Buckypaper* compósito.

ABSTRACT

In the present work, electric double layer capacitors were developed employing different carbon materials (activated carbon, carbon nanotubes and mesoporous carbon) as electrodes, and aqueous, organic and ionic liquids - ILs (with different types of cations and anions) electrolytes. The work aimed to analyze the influence of the different carbon materials and ionic liquids on the stability and efficiency of supercapacitors prepared with these materials, as well as their comparison with cells prepared with aqueous and organic electrolytes, with a focus on the establishment of the working potential of the devices. Thus, a method to determine the electrochemical stability window and cell parameters for devices based on ionic liquids was established based on the study of coulombic efficiency and energy efficiency. In addition, symmetrical devices and an asymmetric cell constructed with nanocomposite materials (mesoporous carbon combined with different carbon nanotubes and reduced graphene oxide) electrodes and ionic liquids [EMI] [BF₄] were studied, aiming the improvements in capacitance, energy densities and power density. The evaluation of devices constructed from nanocomposites showed that the addition of 30% of nanofillers to the mesoporous matrix was effective in obtaining composite materials with higher values of electrical conductivity, which resulted in supercapacitors with superior properties in relation to those prepared with the starting materials and other composites cited in the literature. Finally, the electrochemical properties of a buckypaper nanocomposite electrode formed by carbon nanotubes with double and triple walls and cellulose nanofibrils were evaluated with the use of different redox electrolytes. The composite buckypaper had excellent physical-chemical properties, including low electrical resistivity (20.3 S cm⁻¹) and superior mechanical properties in comparison to buckypaper prepared without the addition of cellulose nanofibrils. In addition, once it is flexible and foldable, the nanocomposite film showed an increase of 375% in tensile strength and 400% in maximum stress at break. Acting as an electrode, the nanocomposite buckypaper operates with high capacitance retention at different pHs with the different dissolved redox species. The half-cell built using hydroquinone-based electrolyte should be highlighted, once it has a high specific capacitance (380.8 F g⁻¹ to 1.0 A g⁻¹), and a high capacitance retention capacity (216.1 F g⁻¹ to 15 A g⁻¹), in addition to a load transfer resistance of 0.011 Ω.

Key-words: Supercapacitors. Nanostructured carbons. Nanocomposite. Ionic liquids Buckypaper composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Ragone representando os capacitores convencionais, supercapacitores, baterias e células de combustível	4
Figura 2 - Representação esquemática simplificada de um capacitor eletroquímico de dupla camada em carga/descarga	5
Figura 3 - Diferentes modelos de mecanismo na formação da dupla camada elétrica propostos ao longo da história: a) Modelo de placa paralela Helmholtz-Perrin, b) Modelo difuso de Gouy-Chapman e c) Modelo de Stern incluindo a modificação proposta por Grahame.....	8
Figura 4 - Classificação dos capacitores eletroquímicos segundo o mecanismo de armazenamento de carga e o material ativo em cada eletrodo	9
Figura 5 - Diagrama esquemático de a) um capacitor elétrico de dupla camada, b) um pseudocapacitor e c) um supercapacitor híbrido	10
Figura 6 - Efeitos do eletrólito no desempenho de supercapacitores.....	12
Figura 7 - Processos microscópicos e pares redox candidatos a eletrólitos de EDLCs.....	15
Figura 8 - Formas de carbono sp^2 : a) fulereno (0D), b) nanotubo de carbono (1D), c) grafeno (2D) e d) grafite (3D).....	16
Figura 9 - Representação esquemática dos CNT: a) SWCNT b) MWCN.....	18
Figura 10 - Estruturas moleculares do: a) grafeno, b) GO e c) rGO.....	19
Figura 11 - Estrutura esquemática de carbonos mesoporosos obtidos a partir das sílicas a) MCM-48 e b) SBA-15	20
Figura 12 - Método de moldagem empregada na obtenção dos carbonos mesoporosos ordenados (CMK-3) a partir da sílica mesoestruturada SBA-15.....	21
Figura 13 - Esquema de síntese do carbono mesoporoso	27
Figura 14 - Esquema da montagem de um supercapacitor.....	29
Figura 15 - Esquema da montagem de uma célula de três eletrodos.....	29

Figura 16 - Modelo de curvas de carga e descarga obtidas pelo registro simultâneo da voltagem e potencial de ambos os eletrodos.....	34
Figura 17 - Janela de estabilidade eletroquímica do [EMI] [TFSI], [BDMI] [TFSI] e [EMI] [BF ₄] obtida a partir de medidas de VVL a uma velocidade de varredura de 1,0 mVs ¹	38
Figura 18- Voltamogramas cíclicos para as células completas (configuração de 2 eletrodos) em diferentes tensões a 1,0 mV s ⁻¹ para o a) MESO [EMI] [TFSI] MESO, b) MESO [EMI] [BF ₄] MESO e c) MESO [BDMI] [TFSI] MESO.....	40
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos (configuração de 3 eletrodos) em diferentes tensões a 1,0 mV s ⁻¹ para o a) MESO [EMI] [TFSI] MESO, b) MESO [EMI] [BF ₄] MESO e c) MESO [BDMI] [TFSI] MESO.....	40
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos para as células completas (configuração de 2 eletrodos) em diferentes tensões a 1,0 mV s ⁻¹ para o a) CNT [BDMI] [TFSI] CNT e b) CA [BDMI] [TFSI] CA.....	40
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos (configuração de 3 eletrodos) em diferentes tensões a 1,0 mV s ⁻¹ para o a) CNT [BDMI] [TFSI] CNT e b) CA [BDMI] [TFSI] CA.....	41
Figura 22 - Eficiência coulômbica em função da densidade de corrente e tensão das células preparadas com o [BDMI][TFSI] como eletrólito e diferentes eletrodos de carbono: CNT, CA e MESO.....	43
Figura 23 - Eficiência de energia em diferentes densidades de corrente para células contendo os eletrólitos: a) [BDMI][TFSI] (a 3,0 V), b) 1M H ₂ SO ₄ (a 1,0 V) e c) 0,5 M [TEA][BF ₄] / ACN (a 2,2 V).....	48
Figura 24 - Estabilidade na ciclagem e eficiência coulômbica de (a) CNT [BDMI] [TFSI] CNT, (b) CNT 1 M H ₂ SO ₄ CNT, (c) CNT 1 M [TEA] [BF ₄] / ACN CNT, (d) MES [BDMI] [TFSI] MES e (e) CA [BDMI] [TFSI] células CA ao longo de 5000 ciclos a 0,25 A g ⁻¹ , Tensões utilizadas: 3,0 V para células que contêm [BDMI] [TFSI] 2,2 V para 1 M de [TEA] [BF ₄] / ACN e 1,0 V para 1 M H ₂ SO ₄	49
Figura 25 - Curvas de TG e DTG dos materiais de carbono.....	54
Figura 26 - Isotermas de adsorção / dessorção dos diferentes materiais de carbono..	56
Figura 27 - Difratogramas de raios X de pó dos compósitos e seus constituintes.....	58
Figura 28 - Microscopias eletrônicas de varredura de (a - c) MEMW, (d - f) MEFW e (g - i) MERG nas escalas de 5 μm, 2 μm e 1 μm.....	59

Figura 29 - Microscopias eletrônicas de transmissão de (a - b) MEMW, (c - d) MEFW, e (e - f) MERG.....	60
Figura 30 - Curvas galvanostáticas de carga/descarga para as células construídas com os diferentes materiais de carbono e [EMI][BF ₄] operando a 0,10 A g ⁻¹ e a 3,2V (20º ciclo).....	62
Figura 31 - Curvas galvanostáticas em 2-3 eletrodos para as células baseados em a) MESO, b) MEMW, c) MEFW e d) MERG com EMIBF ₄ como eletrólitos.....	65
Figure 32 - Representação esquemática dos possíveis mecanismos de inserção iônica na estrutura porosa dos materiais de carbono.....	67
Figura 33 - Desempenho dos supercapacitores construídos com os diferentes materiais de carbono em diferentes densidades de corrente: valores de a) Capacitância específica (da célula), b) Resistência em serie equivalente, c) densidades de energia e potência (via Diagrama de Ragone) e d) Eficiência energética nas densidades de 0,10 – 0,25 – 0,50 e 0,75 A g ⁻¹ para as células (simétricas e assimétrica) estudadas.....	69
Figura 34 - Diagrama de Ragone comparando os melhores SCs produzidos neste estudos operando a 3,5 V e 0,1 A g ⁻¹ com células simétricas reportadas na literatura com os seguintes materiais ativos e condições operacionais: GAC: nanocompósito de oxido de grafeno reduzido e carvão ativado a 0,1 A g ⁻¹ e 4,0 V [178], SiC-CDC: nanocompósito de carbono derivado de carvão de silício produzidos a diferentes temperaturas a 0,1 A g ⁻¹ e 3,0 V [179], 3DGCNT: nanocompósito de grafeno 3D e nanotubos de carbono a 1,0 A g ⁻¹ e 3,2 V [180], RGO-CMK-5: nanocompósito de oxido de grafeno reduzido e carbono mesoporoso a 0,2 A g ⁻¹ e 3,5 V.....	71
Figura 35 - Fotografia do <i>buckypaper</i> compósito BP/CNT@CNF.....	73
Figura 36 - Imagens de MEV dos <i>buckypapers</i> a - b) BP / CNT @ CNF e c - d) BP / CNT.....	74
Figura 37 - Fotografias de gotas de água e os valores dos ângulos de contato dessas gotas com a superfície dos <i>buckypapers</i> estudados.....	75
Figura 38 - Curvas TGA e DTG.....	75
Figura 39 - Espectros Raman dos <i>buckypapers</i> estudados.....	76
Figura 40 - Gráfico de corrente por potencial obtido pelas medidas de resistividade a corrente contínua.....	77
Figura 41 - Gráfico de tensão em função da deformação para os <i>buckypapers</i> estudados.....	78

Figura 42 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição de tamanho dos poros para os diferentes <i>buckypapers</i>	79
Figura 43 - Voltamogramas cíclicos obtidos em uma configuração de três eletrodos para o eletrodo BP / CNT @ CNF em (a) 1 M H ₂ SO ₄ , (b) 0,4 M HQ / 1M H ₂ SO ₄ , (c) 0,1 M K ₄ [Fe (CN) ₆] / KOH 3,0 M e (d) eletrólitos 1,0 M KBr.....	80
Figura 44 - Curvas galvanostáticas obtidas em diferentes densidades de corrente para o eletrodo BP / CNT @ CNF nos eletrólitos (a) 0,4 M HQ / 1M H ₂ SO ₄ , (b) 0,1 M K ₄ [Fe (CN) ₆] / 3,0 M KOH, e (c) de 1,0 M KBr. (d) Variação da capacitância específica com densidade de corrente para células construídas com os eletrólitos redox.....	82
Figura 45 - Gráfico de Nyquist para células construídas com eletrólitos redox: (a) 0,4 M HQ / 1M H ₂ SO ₄ , (b) 0,1 M K ₄ [Fe (CN) ₆] / 3,0 M KOH, e (c) 1,0 M KBr.....	83
Figura 46 - a) Desempenho frente a ciclagem a 10,0 A g ⁻¹ e b) eficiência coulômbica para o eletrodo BP/CNT@CNF incorporado aos diferentes eletrólitos redox.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de composição elementar para os diferentes materiais de carbonos	44
Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos para SCs construídos com diferentes eletrodos (CNT, CA e MESO) e eletrólitos (1 M H ₂ SO ₄ , 0,5 M [TEA][BF ₄]/ACN, [BDMI][TFSI]) a 0,25 A g ⁻¹ e ε > 97%	45
Tabela 3 - Parâmetros texturais dos materiais de carbono utilizados como eletrodo...46	
Tabela 4 - Densidade de energia normalizada para SCs construídos com diferentes eletrodos (CNT, CA e MES) e eletrólitos (1 M H ₂ SO ₄ , 0,5 M [TEA][BF ₄]/ACN, [BDMI][TFSI]) a 0,25 A g ⁻¹ e ε > 97%	47
Tabela 5 - Materiais de carbono e seus respectivos códigos	53
Tabela 6 - Perdas de massa em intervalos de temperatura característicos e porcentagem final de resíduo pra os diferentes materiais de carbono.....	53
Tabela 7 - Parâmetros texturais dos materiais de carbono.....	57
Tabela 8 - Medidas de Resistividade elétrica	61
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos para os diferentes materiais de carbono estudados na densidade de corrente de 0,10 A.g ⁻¹ e tensão de 3,2 V.....	63
Tabela 10 - Dados das células obtidos a partir da técnica 2-3.....	66
Tabela 11 - Parâmetros de adsorção das espécies redox na interface do eletrodo BP/CNT@CNF	81

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrila
[BDMI][TFSI]	1-butil-2,3-dimetil-imidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida
BP	Buckypaper
B.E.T.	Brunauer, Emmet e Teller
CA	Carvão ativado
CNF	Nanofibrilas de celulose
CNT	Nanotubos de carbono
CVD	Deposição química de vapor
DAE	Dispositivo de armazenamento de energia
DCEL	Dupla camada elétrica
EDLC	<i>Electric double-layer capacitor</i>
[EMI][BF ₄]	1-etil-3-metil-imidazólio tetrafluorborato
[EMI][TFSI]	1-etil-3-metil-imidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida
ENH	Eletrodo padrão de hidrogênio
EPG	Eletrólito polimérico gel
FWCNT	Nanotubos de carbono de paredes duplas e triplas
JEE	Janela de estabilidade eletroquímica
LI	Líquido iônico
MEFW	Nanocompósito de carbono mesoporoso e nanotubos de carbono de paredes duplas e triplas
MEMW	Nanocompósito de carbono mesoporoso e nanotubos de carbono de parede múltiplas
MERG	Nanocompósito de carbono mesoporoso e óxido de grafeno reduzido
MESO	Carbono mesoporoso
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
P.C.A.	Potencial de circuito aberto
PC	Carbonato de propileno
PE	Polipropileno
PEH	Plano exterior de Helmholtz

PTFE	Politetrafluoretileno
PIH	Plano interior de Helmholtz
RGO	Óxido de grafeno reduzido
RSE	Resistência em serie equivalente
SC	Supercapacitor
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede simples.
TG	Análise termogravimétrica
VC	Voltametria cíclica
VVL	Voltametria de varredura linear

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVO GERAL DA TESE DE DOUTORADO	2
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
1. DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	3
1.1 Supercapacitores	4
1.1.1. A dupla camada elétrica	8
1.1.2. Tipos de supercapacitores	9
1.2. Eletrólitos	11
1.2.1. Eletrólitos aquosos e orgânicos	12
1.2.2. Líquidos iônicos	13
1.2.3. Eletrólitos redox	14
1.3. Materiais de carbono	15
1.3.1. Carvão ativado	17
1.3.2. Nanotubos de carbono	17
1.3.3. Grafenos e seus derivados	19
1.3.4. Carbono mesoporoso	19
1.3.5. Nanocompósitos carbono/carbono	21
1.3.6. Buckypaper compósito	22
1.4. Aplicações dos supercapacitores	23

2. PARTE EXPERIMENTAL	24
2.1. Reagentes de partida	24
2.1.1. Líquidos iônicos	24
2.1.2. Eletrólitos aquosos	25
2.1.3. Materiais carbonáceos	25
2.2. Equipamentos	26
2.3. Metodologias	26
2.3.1. Síntese do carbono mesoporoso e nanocompósitos	26
2.3.2. Síntese do buckypaper compósito	28
2.3.3. Síntese do óxido de grafeno reduzido (RGO)	28
2.3.4. Preparo dos eletrodos	28
2.4. Caracterizações dos materiais de carbono	30
2.4.1. Análise termogravimétrica	30
2.4.2. Adsorção/dessorção de N ₂	30
2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
2.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	31
2.4.5. Espectroscopia de espalhamento Raman	31
2.4.6. Difração de raio-x (DRX)	31
2.4.7. Ângulo de contato	32
2.4.8. Análise elementar	32
2.5. Caracterização dos eletrodos	32

2.6. Caracterização dos líquidos iônicos	32
2.6.1. Análise termogravimétrica	32
2.6.2 Voltametria de varredura linear (VVL)	33
2.7. Caracterização eletroquímica da meia célula e dos supercapacitores	33
2.7.1. Carga/descarga galvanostática (Cronopotenciometria Cíclica)	33
2.7.2. Voltametria cíclica	36
2.7.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica	36
3. ESTUDO DA VOLTAGEM OPERACIONAL E EFICIÊNCIA DE SUPERCAPACITORES À BASE DE LÍQUIDO IÔNICO	37
3.1. Janela de estabilidade eletroquímica	37
3.1.1. Voltametria de varredura linear	38
3.1.2. Voltametria cíclica	39
3.1.3. Métodos voltamétricos vs galvanostáticos	42
3.2. Eficiências dos capacitores eletroquímicos de dupla camada	42
3.2.1. Eficiência energética em diferentes densidade de corrente	48
3.2.2. Estabilidade dos supercapacitores frente a ciclagem	49
4. SUPERCAPACITORES BASEADOS EM ELETRODOS DE NANOCOMPÓSITOS DE MATERIAIS DE CARBONO E LÍQUIDO IÔNICO	52
4.1. Caracterização dos materiais carbonáceos e eletrodos	52
4.1.1. Análise termogravimétrica	53
4.1.2. Adsorção e dessorção de N ₂	55

4.1.3. Difração de Raio-X (DRX)	57
4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura e transmissão	59
4.1.5. Resistividade dos eletrodos via 4 pontas	61
4.2. Caracterização dos supercapacitores	62
4.2.1. Ciclos galvanostáticos de carga e descarga	62
4.2.2. Desempenho dos supercapacitores em diferentes densidades de corrente.....	68
5. ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS COMPÓSITO TIPO “BUCKYPAPER” PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES REDOX	73
5.1. Caracterização físico-química dos buckypapers	73
5.1.2. Ângulo de contato	74
5.1.3. Análise termogravimétrica	75
5.1.4. Espectroscópicas Raman	76
5.1.5. Resistividade dos eletrodos via método de 4 pontas	77
5.1.6. Ensaio mecânicos	78
5.1.7. Adsorção e dessorção de N ₂	78
5.2. Caracterização eletroquímica do eletrodo de buckypaper compósito	79
5.2.1. Voltametria cíclica	80
5.2.2. Ciclos galvanostáticos de carga e descarga (CGCD)	82
5.2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	83
5.2.4. Estabilidade frente a ciclagem do buckypaper BP/CNT @CNF	84

6. CONCLUSÕES	87
6.1. Perspectivas futuras	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
8. ANEXOS	105
a. Anexos do Capítulo 3	105
b. Anexos do Capítulo 4	114

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem se observado uma crescente demanda por soluções para questões ambientais e a escassez de combustível fósseis. Os crescentes níveis de poluição e emissão de gases gerados por setores como o de transporte abrem caminho para o desenvolvimento e utilização de formas de energia renováveis como alternativa aos combustíveis à base de petróleo, visando a redução do impacto ambiental [1,2]. Dentre elas, pode-se citar a utilização de biocombustíveis e de dispositivos de armazenamento e conversão de energia como células a combustível, baterias de íons de lítio e supercapacitores. Esses dispositivos possibilitam a implementação de tecnologias de veículos elétricos e híbridos, bem como de centrais de produção e distribuição de energia elétrica de fontes sustentáveis como as eólicas e solares [3].

O desenvolvimento de veículos elétricos/híbridos exige dispositivos de armazenagem de energia com alto desempenho, carga rápida, baixo custo e segurança na sua utilização. Nos setores de produção e distribuição de energia, a crescente utilização de energia renováveis como a eólica e solar demandam o desenvolvimento de Dispositivos de Armazenamento de Energia (DAE) mais eficientes em termos de densidade de energia e ciclo de vida, além do menor custo. Além disso, há uma demanda incessante por dispositivos de estocagem de energia mais compactos, leves e flexíveis para uma nova geração de equipamentos eletrônicos portáteis como celulares, computadores, netbooks, ultrabooks, tablets, entre outros [4]

Pelo que foi exposto, a fim de satisfazer a crescente demanda por novos dispositivos de estocagem de energia mais eficientes e com custo aceitável para aplicações em grande escala, o desempenho dos DAEs atualmente em uso deve ser melhorado. Novas soluções devem ser propostas para o aperfeiçoamento dos mesmos. Com esse foco, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de supercapacitores mais eficientes. Para tal foi feito um estudo das melhores combinações de eletrodos e eletrólitos, visando a obtenção de supercapacitores com propriedades otimizadas e configuração de célula menos usuais: assimétricas. Um dispositivo ideal deve possuir altas capacitância, densidades de energia e potência, além de longa vida útil. Alguns aspectos que necessitam de incrementos de desempenho são: densidade de energia, miniaturização, flexibilidade, segurança no caso de vazamentos e resistência ao uso em condições severas de temperatura e pressão [5–7].

OBJETIVO GERAL DA TESE DE DOUTORADO

Desenvolvimento de supercapacitores empregando diferentes materiais de carbono (carvão ativado, nanotubos de carbono, oxido de grafeno reduzido, carbono mesoporoso e seus compósitos) como eletrodos e eletrólitos aquosos (aditivados ou não com compostos redox), orgânico e líquidos iônicos, buscando melhorias na capacitância, densidades de energia e potência, ciclabilidade, bem como a segurança das células.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização térmica e eletroquímica de líquidos iônicos com diferentes tipos de cátions e ânions;
- Caracterização de nanotubos de carbono e carvões ativados obtidos comercialmente ou sintetizado nos laboratórios de grupos parceiros;
- Preparo e caracterização de carbonos mesoporosos e compósitos carbono-carbono;
- Preparo e caracterização de eletrodos utilizando nanotubos de carbono, carvão ativado e carbonos mesoporosos e seus compósitos; avaliação do desempenho de células simétricas baseadas nesses materiais;
- Desenvolvimento e caracterização de supercapacitores simétricos e assimétricos a partir dos materiais anteriormente citados e diferentes eletrólitos líquidos, buscando melhorias em suas propriedades (avaliação do desempenho eletroquímico dos dispositivos construídos).
- Avaliação do comportamento eletroquímico de eletrodos autossustentados e flexíveis formados por *buckypapers* de nanotubos de carbono utilizando eletrólitos aquosos aditivados com diferentes compostos redox visando aplicação em supercapacitores redox.

1. DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Os dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia podem ser categorizados tradicionalmente em três tipos: baterias, supercapacitores e células à combustível. Embora nas baterias e supercapacitores os processos de armazenamento de energia ocorram na interface eletrodo/ eletrólito, eles podem ser diferenciados pelos mecanismos de funcionamento, e com isso, pelos materiais com que são desenvolvidos [8,9]. Nas baterias e células à combustível, a energia elétrica é gerada pela conversão de energia química via reações de oxirredução (reações faradáticas) que envolvem transferência de carga com a mudança nos estados de oxidação dos materiais ativos da célula. Entretanto, enquanto as baterias são dispositivos fechados, onde os processos de armazenamento e conversão de energia acontecem dentro da célula e as massas de materiais ativos não são trocadas com o meio ao longo da sua vida útil, as células à combustível são sistemas abertos em que o ânodo e o cátodo são apenas meios de transferência de carga e os materiais ativos que sofrem as reações de oxirredução são fornecidos por fontes externas ao sistema [5,8,10,11]. Já nos supercapacitores, o processo de armazenamento de energia pode ocorrer via formação de uma dupla camada elétrica gerada por forças eletrostáticas sem que haja a transformação química dos materiais ativos no sistema. Esses dispositivos são chamados de capacitores de dupla camada elétrica (EDLC, do inglês *electric double-layer capacitor*). Quando essa dupla camada é desfeita, no processo de descarga, a energia é liberada. Em alguns casos, além de fenômenos eletrostáticos podem ocorrer reações faradáticas semelhantes às que ocorrem nas baterias e células à combustível que dão origem à pseudocapacitância, que faz com que esses dispositivos recebem o nome de pseudocapacitores [8,12–16].

Esses dispositivos ainda podem ser diferenciados pelos valores de duas propriedades chave: (i) a densidade de energia, que é a quantidade da energia armazenado por massa ou volume no dispositivo e (ii) a densidade de potência, que relaciona a rapidez com que a energia pode ser liberada pelo dispositivo [1,17,18]. A Figura 1 mostra o Diagrama de Ragone que expressa a densidade de energia em função da densidade de potência para esses dispositivos [1,18].

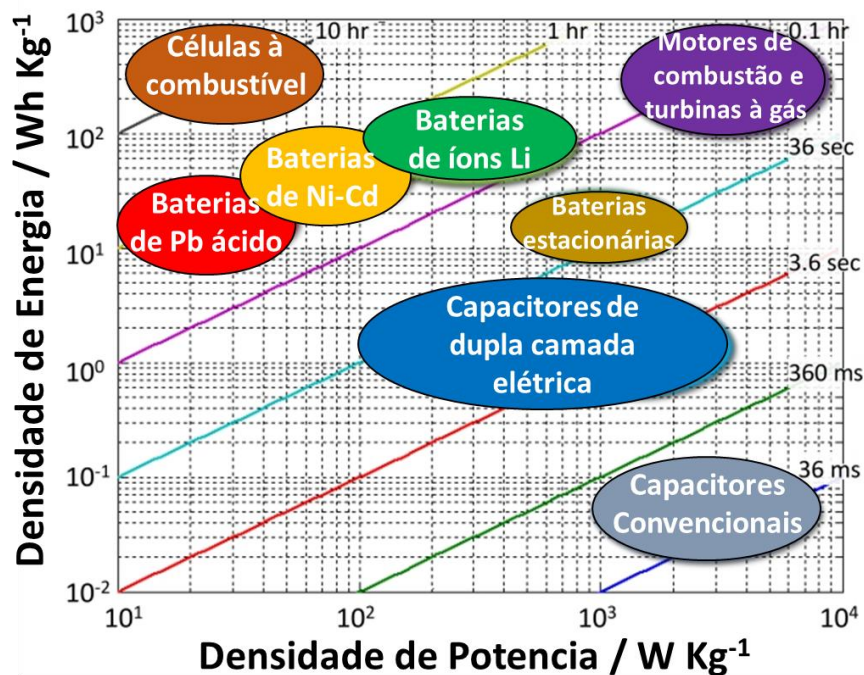


Figura 1 - Diagrama de Ragone representando os capacitores convencionais, supercapacitores, baterias, células de combustível, motores de combustão e turbinas à gás. Adaptada [9].

As células à combustível e baterias apresentam altas densidades de energia, mas as densidades de potência são baixas. Isso pode ser explicado pela cinética lenta das reações de oxirredução. Já os supercapacitores, que funcionam por mecanismos eletrostáticos, apresentam altas densidades de potência, mas com baixos valores de densidades de energia. Estes dispositivos fornecem capacitâncias da ordem de dezenas de Farad (F), podendo atingir até mesmo centenas de Farad, ou seja, várias ordens de grandeza mais elevadas que os capacitores convencionais [16,19,20]. Quando comparados às baterias, estes supercapacitores são capazes de fornecer altas densidades de potência ($1000\text{-}55000 \text{ W Kg}^{-1}$) e elevados ciclos de carga e descarga (> 5.000), embora ainda apresentem menores densidades de energia ($4\text{-}10 \text{ Wh Kg}^{-1}$) [3,19,21].

1.1 SUPERCAPACITORES

Os capacitores convencionais ou eletrostáticos são dispositivos que armazenam energia pela formação de um campo elétrico quando submetidos à aplicação de uma diferença de potencial. São construídos a partir de eletrodos metálicos paralelos, separados por um material dielétrico – borracha, cerâmica, vidro, plástico – com um mecanismo de armazenamento de energia que se processa por fenômenos puramente eletrostáticos, na forma de campo elétrico que gera a polarização do dielétrico. Com isso, esses dispositivos apresentam densidade de potência e ciclabilidade incrivelmente altos, pois nenhuma reação química está envolvida nos processos de carga e descarga. Em contra partida, esses capacitores apresentam baixas capacitâncias, da ordem de 10^{-6} Farad (F), o que os limita quando a exigência é atender novas tecnologias [9,12,19,22].

Em vista disso, na década de 1950 surgiram os primeiros capacitores de dupla camada eletroquímica, também conhecidos como ultracapacitores ou supercapacitores ou EDLCs.

Nos EDLCs, o armazenamento da energia elétrica se processa de forma ligeiramente diferente da observada num capacitor convencional, embora também ocorra a separação de cargas por interações eletrostáticas. Em um EDLC, as espécies carregadas são acumuladas em uma dupla camada elétrica formada ao longo da interface eletrodo/eletrólito. No processo de carga, o supercapacitor apresenta um eletrodo positivo, com deficiência de elétrons, e outro negativo, com excesso de elétrons, ambos em contato com um eletrólito e separados por um material permeável a íons (separador). Com isso o eletrodo negativo atrai os cátions do eletrólito, enquanto os ânions são acumulados no eletrodo carregado positivamente [23–26]. Na Figura 2 é apresentado um esquema do princípio de funcionamento de um supercapacitor mostrando o armazenamento de cargas na dupla camada elétrica.

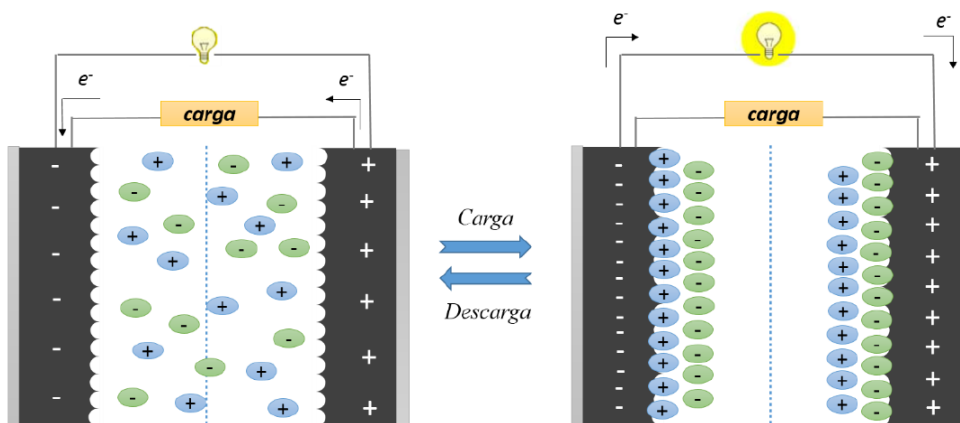


Figura 2 - Representação esquemática simplificada de um capacitor de dupla camada elétrica carregado e descarregado. [27].

A quantidade de carga (q) que é armazenada em cada eletrodo é proporcional à diferença de potencial (V) aplicada ($q \propto V$), sendo a capacitância C , a constante de proporcionalidade dada pela Equação I:

$$C = \frac{q}{V} \quad (I)$$

Os EDLCs são construídos a partir de eletrodos de materiais de carbono com elevada área superficial, que confere ao dispositivo altos valores de capacitância, segunda a Equação (II) baseado no modelo clássico de capacitor de placa paralelas [9]:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (II)$$

sendo:

A é a área da interface eletrodo/eletrólito

ϵ_r é a permissividade relativa da camada dupla

ϵ_0 permissividade elétrica no vácuo

d é a espessura da dupla camada elétrica

Os supercapacitores tem atraído grande atenção devido a sua alta capacitância, alta densidade de potência, boa ciclabilidade e a alta confiabilidade. Isso faz com eles possam ser utilizados em diversos campos, como em dispositivos eletrônicos portáteis, veículos elétricos e híbridos e em sistemas de energia renovável. Entretanto, os supercapacitores comerciais atuais apresentam densidades energia mais baixas que as baterias recarregáveis, que restringiu seriamente suas aplicações práticas. Com isso, diversas estratégias tem sido desenvolvidas para melhorar a densidade de energia dos supercapacitores [16,28].

Embora o desempenho de um supercapacitor seja muito afetado pelo material utilizado como eletrodo, a escolha do eletrólito a ser empregado também influencia de forma significativa na densidade de energia, densidade de potência e na resistência em serie equivalente (RSE) do dispositivo final. A RSE é o somatório de diversos tipos de resistência associados aos constituintes da célula, dentre elas: a resistência do eletrólito, resistência ao movimento dos íons em poros pequenos e através do separador, a resistência eletrônica dos eletrodos e pela resistência entre os eletrodos e o coletor de corrente [3,12].

Outro fator importante a ser levado em consideração é o potencial de funcionamento da célula, intimamente dependente da faixa de potencial na qual o eletrólito não sofre reações químicas de decomposição, conhecida como estabilidade eletroquímica ou janela de estabilidade eletroquímica (JEE) do sistema utilizado como eletrólito. A JEE do eletrólito limita o potencial de trabalho do supercapacitor e com isso a sua densidade de energia – Equação III - e ,consequentemente, a densidade de potência – Equação IV [3].

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (III)$$

$$P = \frac{v^2}{4 RSE} \quad (IV)$$

Diferentes tipos de eletrólitos são utilizados nos supercapacitores, podendo ser: [29–33]:

- I. Aquosos (são os mais utilizados), principalmente soluções de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 6 mol L⁻¹ de KOH;
- II. Orgânicos, tipicamente um sal de amônio dissolvido em acetona nitrila ou carbonato de propileno; e
- III. Líquidos iônicos (LI) e suas misturas (com outros solventes, sais de lítio, sódio, etc. e com outros LI).

Contudo, a estreita janela de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos aquosos e a inflamabilidade, risco de vazamento e potencial toxicidade para o meio ambiente, no caso de eletrólitos orgânicos, são alguns dos problemas básicos enfrentados pelo uso desses sistemas [34]. Com isso, uma alternativa a esses problemas surgiu com o uso de eletrólitos poliméricos sólidos (EPS) e eletrólitos poliméricos géis (EPG). Nos EPSs, são empregados sais de lítio dissolvidos em matrizes poliméricas como políeteres e poliuretanos [35,36]. Esses eletrólitos apresentam ótima flexibilidade e processabilidade, que possibilita a fabricação de dispositivos finos e de diferentes tamanhos, bem como alta segurança, por não conter solventes orgânicos. Já nos EPGs, as matrizes poliméricas como polímeros à base de fluoreto de polivinilideno (PVDF) são utilizadas apenas como suporte para soluções de sais de lítio [37] ou líquidos iônicos [35,36,38,39]. Os EPSs possuem baixa condutividade iônica que inviabiliza sua aplicação prática, sendo os EPGs os mais utilizados para a construção de dispositivos sólidos.

Outra opção que tem ganhado espaço é a utilização de líquidos iônicos puros [7,26] ou a combinação de diferentes tipos de LIs [40] ou destes com solventes orgânicos visando a ampliação da JEE, mas redução da viscosidade e conseqüentemente da RSE [41] e ou com sais de lítio, sódio, etc [42,43]. Esses eletrólitos podem fornecer uma ampla gama de oportunidades para o desenvolvimento de supercapacitores com alta energia, devido a suas amplas janelas de estabilidade eletroquímica, flexibilidade na combinação de cátions e ânions e propriedades iônicas, além de ampla faixa de temperatura de trabalho [26,44,45].

Uma alternativa para aumentar a densidade de energia dos supercapacitores que vem ganhando cada vez mais espaço nas pesquisas é o emprego de diferentes materiais ativos em cada eletrodo buscando aumentar a capacidade de acúmulo de carga da célula. Esses sistemas são chamados de capacitores assimétricos e usualmente são construídos com dois materiais de carbono diferentes ou pela combinação de um material que apresente processo faradáico - polímero condutor ou óxido metálico - em um eletrodo e um material que armazena carga por processo eletrostático - material de carbono - no outro eletrodo [3,28]. Portanto, em sistemas assimétricos o mecanismo de armazenamento de carga pode ser o mesmo ou pode ser diferente dependendo da combinação de materiais em cada eletrodo, que dá origem aos dispositivos híbridos.

A seguir serão apresentados de forma mais detalhada os aspectos mais relevantes para o entendimento do trabalho desenvolvido.

1.2.1. A DUPLA CAMADA ELÉTRICA

A formação da dupla camada elétrica se dá por forças eletrostáticas, sem que haja transformações nos materiais do eletrodo [9,46,47]. O primeiro modelo de formação da dupla camada foi descrito por Helmholtz. Por esse modelo, os cátions e ânions são ordenados de forma rígida a uma certa distância da superfície carregada originando uma dupla camada compacta, Figura 3a. Em 1910, foi inserido, por Gouy e Chapman, o fato de que os íons não se encontram a uma distância fixa dos eletrodos, e sim, são livres para se movimentar gerando uma camada volumétrica difusa, influenciada pelo potencial aplicado e pela concentração do eletrólito Figura 3b. Mais tarde Stern, Grahame e Bockris propuseram uma descrição mais completa levando em consideração a solvatação dos íons. Pelo modelo, a dupla camada elétrica é formada primeiramente por uma camada compacta de íons que ao perderam as moléculas de solvente que o solvatavam, aproximando-se e adsorvendo-se fortemente à superfície do eletrodo, podendo ou não ser de carga oposta à do eletrodo, o plano que passa pelo centro desses íons adsorvidos recebe o nome de Plano Interno de Helmholtz (PIH). Em seguida, tem-se uma camada de íons solvatados de carga oposta à do eletrodo, não necessariamente adsorvidos, com o Plano Externo de Helmholtz (PEH) passando pelo centro desses íons [9,48]. Posteriormente, Bockris descreveu um modelo com três regiões distintas, reunindo a camada difusa aos planos de Helmholtz externo e interno, Figura 1-3 c. Este modelo é atualmente o mais aceito para a descrição da dupla camada elétrica. Por ele, a densidade de carga máxima é acumulada à distância (d) do plano de Helmholtz exterior e a capacitância da dupla camada (C) é proporcional à área superficial (A) da interface eletrólito/eletrodo e da natureza do eletrólito (ϵ) – Equação II - [9,46]

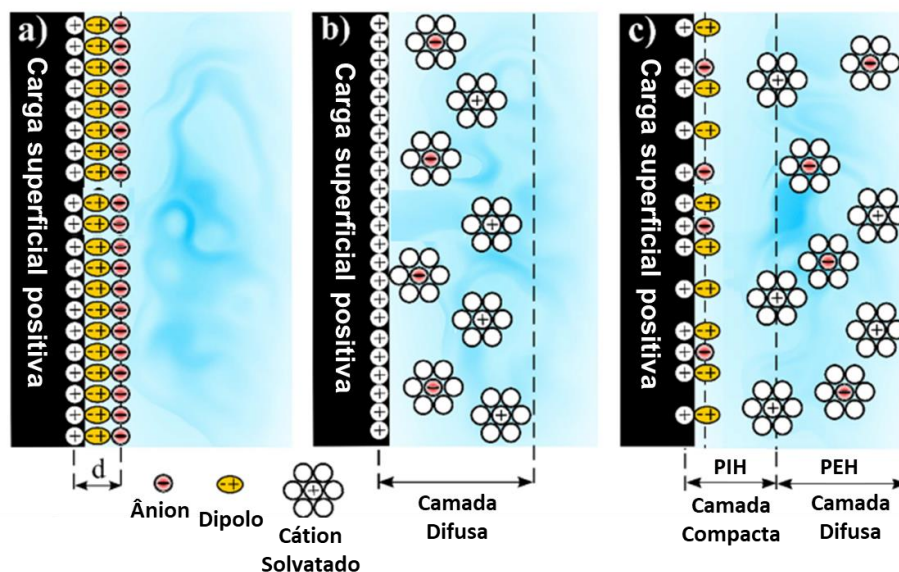


Figura 3 - Diferentes modelos de mecanismo na formação da dupla camada elétrica propostos ao longo da história: a) Modelo de placa paralela Helmholtz-Perrin, b) Modelo difuso de Gouy-Chapman e c) Modelo de Stern incluindo a modificação proposta por Grahame. Adaptada [9].

1.2.2. TIPOS DE SUPERCAPACITORES

Os supercapacitores podem ser classificados de duas formas distintas. Uma de acordo com o material ativo utilizado em cada eletrodo (simétrico ou assimétrico) e a outra quanto ao tipo de mecanismo de armazenamento de energia envolvido no seu funcionamento. Na comunidade internacional são considerados três termos: simétricos, assimétricos e híbridos. Entretanto um mesmo capacitor pode ser classificado de acordo com o material ativo utilizado e pelo tipo de armazenamento, na Figura 4 são apresentadas as classificações possíveis para supercapacitores [3,16].

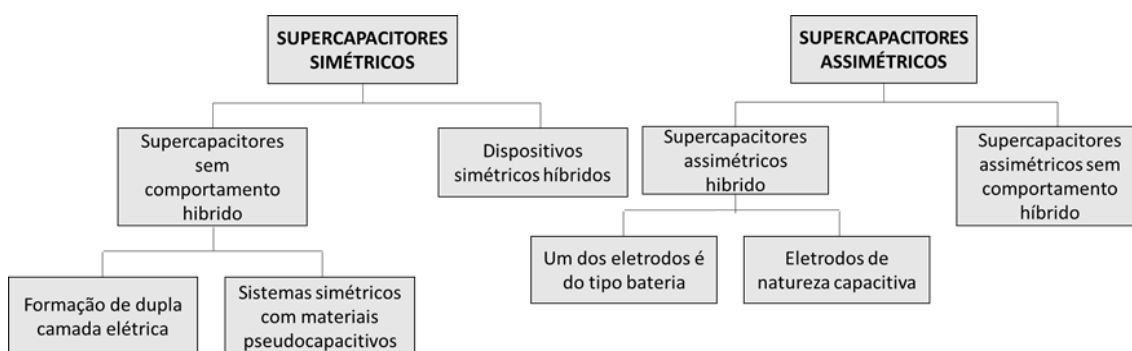


Figura 4 - Classificação dos capacitores eletroquímicos segundo o mecanismo de armazenamento de carga e do material ativo em cada eletrodo. Adaptada [3]

Os supercapacitores simétricos são construídos com eletrodos do mesmo material ativo e mesmas massas e os assimétricos apresentam eletrodos feitos de materiais ou massas distintas. Já a classificação com relação ao mecanismo de armazenamento de carga se divide em: (i) capacitores eletroquímicos de dupla camada; (ii) pseudocapacitores; e (ii) supercapacitores híbridos [3,33,47]. Como visto anteriormente podemos encontrar supercapacitores classificados das três formas e construídos de forma simétrica e assimétrica.

Como descrito anteriormente, nos capacitores eletroquímicos de dupla camada, Figura 5a, o armazenamento de energia ocorre via separação de carga por fenômenos puramente eletrostáticos na interface eletrodo/eletrólito. Por esse mecanismo observa-se apenas processos físicos, sem a ocorrência de mudanças químicas durante os processos de carga e descarga. Nesses dispositivos o aumento da capacitância e conseqüentemente do armazenamento de carga é obtido utilizando materiais carbonáceos com altas áreas superficiais e altamente porosos como eletrodos [18,46,49].

Já nos pseudocapacitores, Figura 5b, o processo de armazenamento de energia ocorre através de reações faradáicas reversíveis de transferência de carga na superfície dos eletrodos, através de moléculas ou grupos funcionais redox presentes no eletrodo (materiais de carbono, polímeros condutores e óxidos metálicos) ou eletrólito. Estas reações são rápidas, reversíveis e

condicionadas ao potencial aplicado no dispositivo, que deve variar no estado de oxidação dos materiais inseridos [33,50,51].

Nos supercapacitores híbridos, Figura 5c, se utiliza em um dos eletrodos materiais com características predominantemente capacitivas e no outro, um material pseudocapacitivo ou de bateria. Os materiais que vem sendo utilizados nesses eletrodos são matérias de carbono funcionalizados com grupos redox ligados ou quimisorvidos, polímeros condutores (que apresentam altas capacitâncias e condutividade eletrônica com RSE relativamente baixas, mas com baixa ciclabilidade), compósitos e óxidos metálicos (que também apresentam altas capacitâncias e baixas RSE, mas com custo mais alto e baixa ciclabilidade), como MnO_2 , RuO_2 e PbO_2 , Fe_3O_4 e NiO [2,46,52]. Já nos eletrodos de bateria, utiliza-se compostos que podem intercalar e de-intercalar íons (como o Li^+ , Na^+ e K^+) [11], visando extrair a máxima capacidade, energia e potência desses materiais.

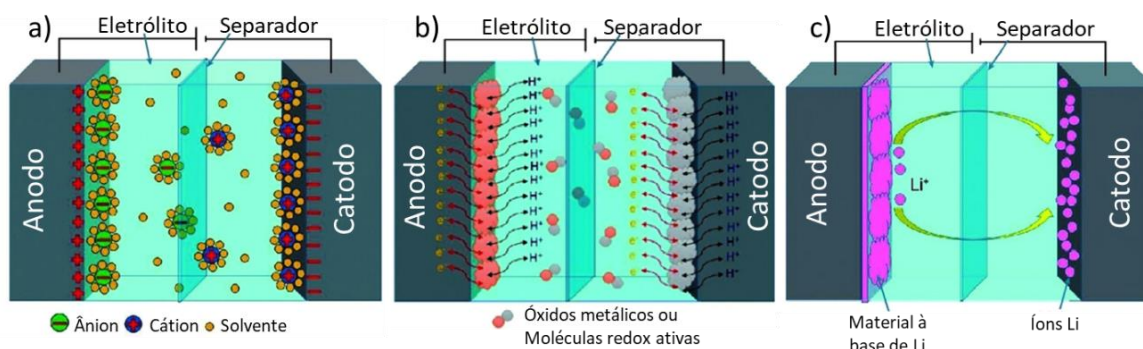


Figura 5 - Diagrama esquemático de a) um capacitor eletroquímico de dupla camada, b) um pseudocapitador, e c) um supercapacitor híbrido. Adaptada [18]

Nos pseudocapacitores e supercapacitores híbridos a natureza dos processos farádicos envolvidos no armazenamento de energia faz com que se verifique ganhos na capacitância específica e densidade de energia quando comparados aos capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica. Em contra partida, se observa uma diminuição na densidade de potência e ciclabilidade [2].

As propriedades individuais dos materiais escolhidos como eletrodo e eletrólito são extremamente importantes nas características finais do dispositivo, mas o que determina a eficiência de um supercapacitor é o comportamento desses materiais em conjunto. Com isso, a avaliação das características conjugadas de diferentes materiais de carbono e eletrólitos, principalmente líquidos iônicos, é o foco deste trabalho. Nas próximas seções serão dados detalhes sobre os materiais dos eletrodos e eletrólitos, com ênfase naqueles utilizados neste trabalho [26,33].

1.3. ELETRÓLITOS

Os eletrólitos são considerados como um dos componentes que mais influenciam o desempenho de um supercapacitor [33]. Em geral, a escolha do melhor eletrólito para a montagem de um supercapacitor não é fácil, pois o desempenho do dispositivo final depende da interação de todos os seus componentes em conjunto. Entretanto é possível se fazer uma estimativa a partir das propriedades individuais do eletrólito. Com isso, há alguns requisitos estabelecidos na escolha de um eletrólito ideal:

- ampla janela de estabilidade eletroquímica;
- alta condutividade iônica;
- baixa viscosidade e boa molhabilidade ao material do eletrodo;
- alta estabilidade química;
- ampla faixa de temperatura operacional;
- baixa volatilidade e inflamabilidade; e
- baixo custo de produção

Dentre as estratégias para o aprimoramento de supercapacitores com propriedades melhoradas, o desenvolvimento de eletrólitos com amplas janelas de estabilidade eletroquímica é extremamente desejável, uma vez que a densidade de energia e densidade de potência são diretamente proporcionais ao quadrado da voltagem de trabalho do dispositivo, sendo está diretamente influenciada pela decomposição do eletrólito [26,33]. Em geral, os supercapacitores são construídos utilizando soluções iônicas como eletrólitos, devido aos elevados valores de condutividade que essas soluções apresentam. Como já descrito, dentre as soluções iônicas mais utilizadas, pode-se citar as soluções aquosas - de sais, ácidos e bases -, as soluções orgânicas - de sais amônio em acetonitrila ou carbonato de propileno.

Entretanto, a voltagem de operação do capacitor, embora importante, não é a única propriedade influenciada pela escolha do eletrólito. O eletrólito desempenha um papel crítico na resistência interna, taxa de desempenho, faixa de temperatura operacional, ciclo de vida, auto-descarga e toxicidade do dispositivo final. Na Figura 6, é apresentado um resumo da forma como a escolha do eletrólito pode influenciar nas propriedades finais de um supercapacitor.

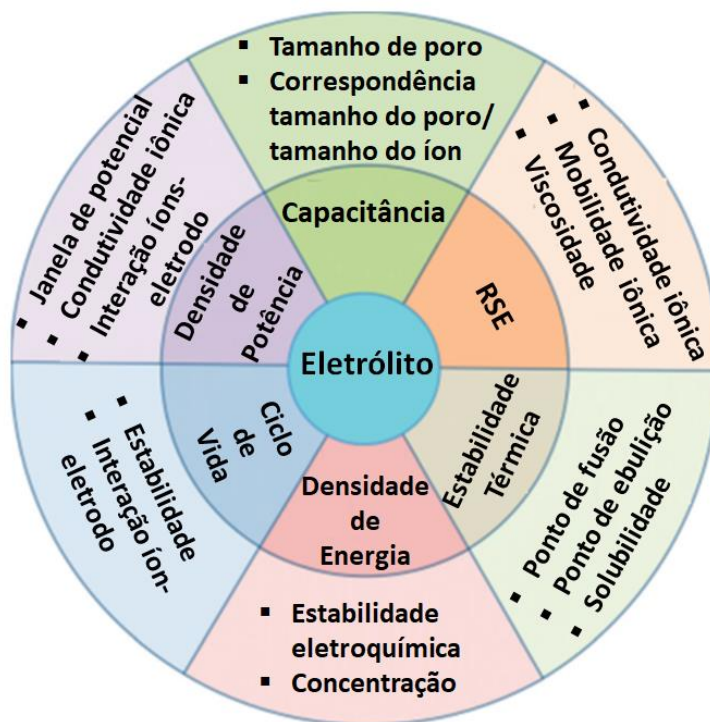


Figura 6 - Efeitos do eletrólito no desempenho de supercapacitores, figura modificada de [33]

1.3.1. ELETRÓLITOS AQUOSOS E ORGÂNICOS

Em geral, os eletrólitos aquosos podem ser agrupados em ácidos, alcalinos e neutros, representados, por exemplo, por soluções concentradas de H_2SO_4 , KOH e Na_2SO_4 . A utilização de soluções aquosas como eletrólitos tem como principais vantagens os ótimos valores de condutividade iônica à temperatura ambiente, na ordem de centenas de $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (por exemplo, cerca de $800 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ para H_2SO_4 , 1 molL^{-1}), a baixa viscosidade, o baixo custo e a fácil manipulação. Quando essas soluções são utilizadas em supercapacitores, além desses fatores, deve-se levar em consideração o tamanho do raio de hidratação dos cátions e ânions e a mobilidade desses íons, que afeta não apenas a condutividade iônica, mas também a capacitância específica da célula e a rapidez em que os processos de carga e descarga acontecem [30,46,53,54]. Entretanto, esses eletrólitos apresentam um potencial de trabalho limitado, que é influenciado pela hidrólise da água, aproximadamente em 1,23V. A evolução dos gases H_2 e O_2 a potenciais mais elevados causa a decomposição da célula, ameaçando a segurança e diminuindo o desempenho do dispositivo. Com isso, o potencial de operação de células com eletrólitos aquosos é comumente restrito a cerca de 1,0 V e, conseqüentemente, seus valores de densidade de energia e de potência também são baixos. Outra desvantagem é a faixa de temperatura de operação, que é restrita ao ponto de congelamento e ebulição da água. Visando contornar esses inconvenientes, os eletrólitos orgânicos tiveram boa aceitação na comunidade científica relativa a dispositivos de armazenamento de energia [31]

Os eletrólitos orgânicos são comumente compostos por sais de amônio, como o tetrafluoroborato de tetraetilamônio (TEABF₄), tetraetilamônio difluoro(oxalato) borato (TEAODFB) e tetrafluoroborato de trietilmetilamônio (TEMABF₄) dissolvidos em solventes orgânicos, sendo os mais usados a acetonitrila e o carbonato de propileno. Esses solventes possibilitam o uso dos capacitores eletroquímicos em voltagens entre 2,5-2,8 V, sem a ocorrência de degradação. Entretanto, os eletrólitos orgânicos apresentam desvantagens quando comparados aos eletrólitos aquosos, dentre elas: menor condutividade (em uma ordem de grandeza, por exemplo, a solução 1,0 molL⁻¹ de TEABF₄ em acetonitrila apresenta condutividade de 60 mS cm⁻¹ a 25 °C), maior viscosidade e maior custo. Isso faz com a resistência total do capacitor seja aumentada, dificultando a molhabilidade dos eletrodos pelo eletrólito e redução da capacitância específica. Há também preocupações com a segurança relacionadas à inflamabilidade, volatilidade, toxicidade e risco de vazamento. Além disso, os eletrólitos orgânicos demandam processos complicados de purificação e a montagem dos dispositivos requer ambiente estritamente controlado para remover qualquer impureza residual (por exemplo, água) que pode levar a uma diminuição do desempenho devido degradação e questões graves de auto-descarga [12,16,33].

1.3.2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os compostos iônicos são formados pela combinação de cátions e ânions atraídos por fortes interações eletrostáticas em todas as direções, que culminado na formação de ligações iônicas e de uma rede cristalina. Esses compostos, em geral, apresentam uma energia de rede muito intensa, que faz com a maioria desses materiais se apresente no estado sólido à temperatura ambiente [55]. Já os líquidos iônicos, como o próprio nome diz, são compostos de natureza iônica, mas na forma líquida na maioria dos casos por serem constituídos por cátions orgânicos, não-simétricos, muito volumosos, com cargas deslocalizadas e cadeias cíclicas e/ou aromáticas - e ânions - orgânicos ou inorgânicos com carga negativa deslocalizada e caráter fracamente básico - apresentem baixa energia de ligação e conseqüentemente baixo ponto de fusão.

Os líquidos iônicos apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas e bastante incomuns quando comparados aos materiais iônicos e solventes convencionais. Isso ocasiona um grande interesse na sua utilização como solventes em diversas áreas da química. Dentre elas a eletroquímica, como candidatos a substitutos dos eletrólitos convencionais em dispositivos de estocagem de energia [56,57]. A possibilidade de se utilizar condutores iônicos estáveis química e eletroquimicamente a temperatura ambiente ocasionou o surgimento de diversos trabalhos com esses materiais [58,59]. Dentre a propriedades mais adequadas para utilização na eletroquímica, pode-se citar:

- a elevada estabilidade química e térmica (>250°C)

- a elevada janela de potencial eletroquímico (3,5 – 4,5 V);
- a baixa pressão de vapor; e
- moderada condutividade (10^{-2} e 10^{-4} Scm⁻¹);

Os cátions mais utilizados nos líquidos iônicos normalmente apresentam átomos de nitrogênio ou fósforo, com ramificações compostas principalmente por cadeias alquílicas. Dentre eles podemos citar os cátions do tipo imidazólio, sulfônio, pirrolidínio, piridínio e amônio. Os líquidos iônicos mais comuns em supercapacitores são baseados em cátions 1-etil-3-metilimidazólio (EMI), 1-butil-3-metilimidazólio (IMC), N-Propil-N-metilpirrolidínio (PYR13), 1-butil-1-metilpirrolidínio (PYR14), Tetraetilamônio (Et4N), etc [15]. Já entre os ânions mais comuns se destacam os haleto, nitrato, cloroaluminato, alquilsulfato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, alquilcarboxilato, trifalato, bis(fluorometilsulfonil)imida e bis(trifluorometilsulfonil)imida.

A combinação de cátions e ânions faz com que o líquido iônico final apresente propriedades variadas (densidade, viscosidade, condutividade iônica e miscibilidade) e com isso, há a possibilidade de se encontrar líquidos iônicos com as propriedades físico-químicas requeridas para as mais diversas aplicações [60]. Isso gera grande interesse em diversos grupos de pesquisa. Entretanto, embora se tenha tentado avaliar a relação entre suas estruturas e as propriedades físico-químicas, esse entendimento ainda é um grande desafio quando se tenta prever qual o líquido iônico é o eletrólito mais adequado para um determinado sistema e qual é o potencial de trabalho mais adequada para cada célula [61].

As propriedades relatadas fazem com que os líquidos iônicos sejam ótimos candidatos para o uso em capacitores de dupla camada elétrica, uma vez que este tipo de dispositivo necessita de eletrólitos com altos valores de janela de potencial eletroquímico, boa condutividade e grande segurança.

1.3.3. ELETRÓLITOS REDOX

Uma outra estratégia utilizada para aumentar o desempenho de EDLC é a adição de mediadores redox aos eletrólitos inertes, desenvolvendo eletrólitos redox-ativos. Com isso, há o aumento da capacitância e energia com a introdução de reações de oxirredução na superfície eletrodo/eletrólito, adicionando um mecanismo de armazenamento de carga faradáico ao capacitivo, mas mantendo os altos valores de potência e ciclabilidade dos EDLCs [62–68]. Esses aditivos apresentam a vantagem de serem viáveis economicamente, escaláveis e uma opção surpreendente para atender às demandas de armazenamento de energia [69].

As espécies redox ativas mais utilizados em EDLCs redox são: (i) os pares redox de catiônicos inorgânicos, como o vanádio (VO_2 / VO^{2+}) [70] e sais de cobre (Cu^{2+} / Cu^0) [71,72]; (ii) os pares redox aniônicos inorgânicos, como os

halogenetos $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ [73] e I^-/I_3^- [74] e complexos de ferro ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) [75] e (iii) os pares redox orgânico, como as quinonas [76], p-benzenodial [77], p-fenilenodiamina [78], azul de metileno [79] e índigo carmina [66]. Os demais pares redox reportados na literatura são apresentados na Figura 7:

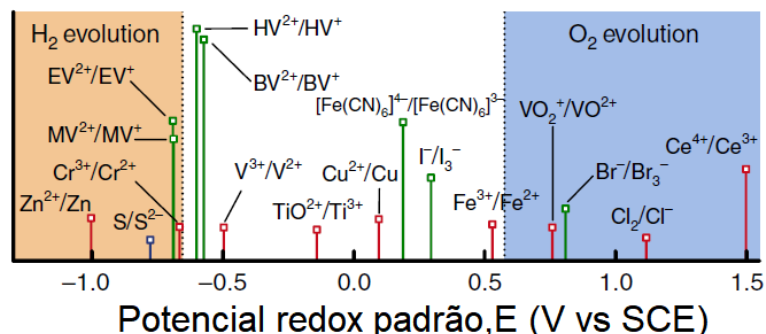


Figura 7 - Processos microscópicos e pares redox candidatos a eletrólitos de EDLCs. Adaptado de [80].

No entanto, para garantir que os capacitores produzidos a partir desses eletrólitos apresentem menor resistência e maior cinética de transferência de carga, esses dispositivos requerem materiais de eletrodo com condutividade maior que observada para materiais utilizados em eletrodos de EDLCs convencionais, como o carvão ativado. Além disso, o material deve apresentar alta capacidade de adsorção de aditivos redox, uma vez que a extensão do acúmulo de carga farádica é diretamente proporcional à concentração de espécies adsorvidas na interface eletrodo/eletrólito. Portanto, o desenvolvimento de capacitores redox mais eficientes depende da obtenção de materiais de eletrodo estáveis, com alta condutividade e alto poder adsorção [64,65].

Além disso, o uso desse tipo de eletrólito inclui a possibilidade de auto-descarga, através da transferência de carga entre as espécies redox, perdas por sobretensão e instabilidade na ciclagem, devido a mistura dos pares redox no mesmo meio. Uma forma de resolver esse problema seria a utilização de membranas de troca iônica, como o Nafion, mas que traria uma componente de resistência a mais ao dispositivo [64,80].

1.4. MATERIAIS DE CARBONO

O carbono é um dos elementos químicos mais importantes e abundantes na natureza, constituindo a base que dá origem a um grande número de moléculas e estruturas complexas, além de ser de fundamental importância para a manutenção da vida em organismos vivos, quando combinados a outros elementos químicos.

Quando os átomos de carbono possuem apenas ligações entre si, originam compostos com estruturas distintas. Essa diferença é devida à natureza

da ligação e ao modo em que os átomos adjacentes são ligados. A dimensionalidade dessas ligações pode variar, devido às diversas formas que esse elemento químico pode combinar seus orbitais atômicos para formar ligações covalentes, dando origem a diferentes tipos de hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 [81]. Na natureza, pode-se encontrar como formas alotrópicas do carbono puro: o diamante e o grafite. Entretanto a partir da década de 80, outras formas alotrópicas estáveis foram sintetizadas, Figura 8, como por exemplo, os carbonos amorfos, os fulerenos e os nanotubos de carbono [82]. Recentemente, a possibilidade de esfoliação de grafite para a obtenção de grafeno, permitiu a ampliação do universo de materiais de carbono com hibridação sp^2 .

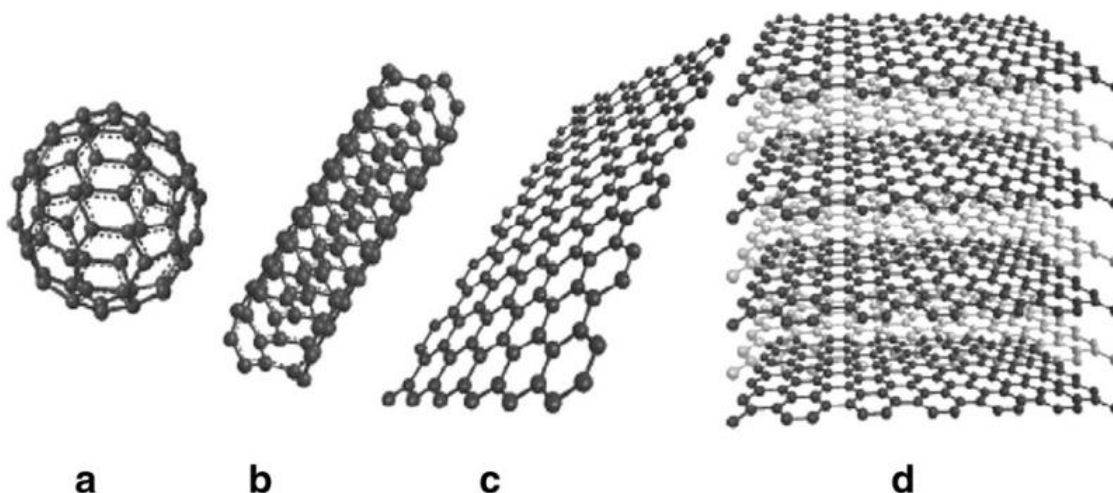


Figura 8 - Materiais de carbono com hibridação sp^2 : a) fulereno (0D), b) nanotubo de carbono (1D), c) grafeno (2D) e d) grafite (3D) [83].

As pesquisas voltadas para a aplicação desses materiais de carbono em dispositivos de armazenagem e conversão de energia, como os supercapacitores, baterias, células a combustível e células solares, são essenciais e tiveram crescimento acentuado nos últimos anos [21,84]. A vantagem do uso desses materiais de carbono está na versatilidade que apresentam em relação às propriedades estruturais e texturais, além da condutividade elétrica, baixos valores de densidade, elevada compatibilidade com outros materiais, alta área superficial e custo relativamente baixo [51,85–88]. Para aplicação em supercapacitores, é necessária uma alta “molhabilidade” do eletrólito na superfície desses materiais para a formação da dupla camada elétrica. Portanto, o controle da estrutura, morfologia e química de superfície é crucial [89]. Tem se empregado eletrodos com carvão ativado, carbono mesoporoso ou fibras de carbono ativado com áreas superficiais específicas em torno de $1000-3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para aumentar a capacitância do dispositivo [85,90]. A distribuição de poros e a presença de grupos adsorvidos na superfície dos materiais de carbono influenciam de forma significativa o desempenho eletroquímico do dispositivo [9,16,90].

1.4.1. CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados (CA) são os materiais de carbono mais estudados/utilizados para aplicação em supercapacitores devido ao baixo custo, acessibilidade e abundância dos materiais utilizados como precursores na sua produção [91,92]. Com esses materiais, os supercapacitores armazenam energia diretamente através da formação da dupla camada elétrica, não havendo transferência de carga na interface. Com isso, o acúmulo de energia se deve puramente por fenômenos capacitivos [93].

Os carvões ativados são materiais carbonáceos altamente porosos, com grande área superficial, apresentando alta capacidade de adsorção de diferentes moléculas e moderada condutividade elétrica [91]. Esses materiais possuem uma estrutura complexa, formada por fases amorfas e microcristalinas semelhante ao grafite. Entre os espaços formados pelas fases microcristalinas, observa-se uma rede de poros de tamanhos variados, que faz com que sejam classificados de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em [94]:

- Macroporos (diâmetro (d) $> 50\text{nm}$);
- Mesoporos ($2\text{nm} < d < 50\text{nm}$);
- Microporos secundários ($0,8\text{nm} < d < 2\text{nm}$);
- Microporos primários ($d < 0,8\text{nm}$).

As propriedades químicas e superficiais dos carvões ativados são dependentes do material de carbono utilizado como precursor e do tipo de processo de ativação a que o material é submetido. Pode-se obter carvões ativados ricos em grupos funcionais oxigenados desde que precursor apresente muitos átomos de oxigênio em sua estrutura e/ou durante a ativação se utilize, por exemplo, ar ou vapor d'água. Com isso, os grupos funcionais presentes nos carvões ativados podem ser divididos em grupos ácidos e básicos [95].

As altas áreas superficiais específicas dos carvões ativados faz com que sejam amplamente utilizados como materiais avançados de eletrodos para capacitores eletroquímicos de dupla camada, uma vez que a área superficial da interface eletrodo/eletrólito afeta de forma significativa os valores de capacitância e conseqüentemente da energia dos supercapacitores [96]. Entretanto, nem toda a área superficial dos carvões ativados são eletroquimicamente ativas, devido a sua distribuição de tamanho de poros, constituída desde micro até mesoporos, o que pode causar uma incompatibilidade quando se tem o interesse de inserir espécies volumosas nesses poros [29,97].

1.4.2 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono (CNT, do inglês *carbon nanotubes*) são estruturas cilíndricas longas compostas por átomos de carbono covalentemente

ligados a outros três, formando uma estrutura hexagonal com hibridização sp^2 , semelhante à observada nas folhas de grafeno constituintes do grafite. Os CNTs podem ser divididos em dois tipos básicos : os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT, do inglês *single-walled carbon nanotubes*), Figura 9a, que podem ser descritos por um modelo que considera uma folha de grafeno enrolada formando um tubo cilíndrico; e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multiwalled carbon nanotube*), Figura 9b, que são constituídos por vários cilindros de grafeno concêntricos dispostos em torno de um eixo central, com separações entre as camadas de aproximadamente 0,34 nm, equivalente a separação observada entre os planos do grafite [98,99].

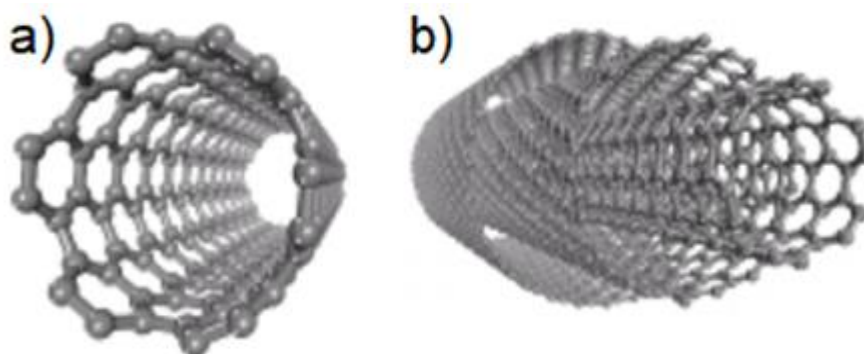


Figura 9 - Representação esquemática dos CNT: a) SWCNT b) MWCN [100].

Embora a obtenção de CNTs tenha sido reportada bem antes, essa nanoestrutura de carbono ganhou atenção com o artigo de grande impacto científico produzido em 1991 por lijima [101]. Desde então, esses materiais tem atraído grande interesse devido às suas propriedades como alta condutividade elétrica (10^5 S cm^{-1}), alta razão comprimento/diâmetro (tipicamente na faixa de 300-1000) [102], alta flexibilidade, baixa densidade (em torno de $1,8 \text{ g cm}^{-3}$) [103,104] e, principalmente, suas propriedades eletroquímicas, como moderada capacitância específica, estabilidade sob altas correntes e baixa resistência interna [105].

Além dessas propriedades, os CNTs possuem uma estrutura essencialmente mesoporosa, com ótimo tamanho e distribuição de poros, que os tornam excelentes materiais ativos para eletrodos e, portanto, muitos estudos discutem a sua utilização em supercapacitores [16,106–108], principalmente, quando são utilizados eletrólitos com íons volumosos [9,109]. Tendo em vista que os mesoporos desses materiais diminuem as barreiras de difusão, facilitando o acúmulo de cargas para a formação da dupla camada elétrica na interface de eletrodo/eletrólito [107]. No entanto, a área superficial específica e a capacitância proporcionada pelos CNTs são menores em comparação com outros materiais de carbono [65].

1.4.3 GRAFENOS E SEUS DERIVADOS

Os grafenos podem ser definidos como uma monocamada planar, de duas dimensões (2D) de átomos de carbono [49], também com hibridação sp^2 e estrutura hexagonal que pode ser entendido como uma única folha a partir do grafite quando separada de sua estrutura tridimensional por exfoliação, Figura 10a. O grande interesse por essas matérias começou a partir de 2004 com o desenvolvimento do método de produção via clivagem mecânica e pela demonstração de suas propriedades [110]. Desde então, tem se observado um aumentando exponencial de publicações, em diversas áreas da ciência e tecnologia, a respeito da síntese e aplicação de grafenos e de seus derivados [49], como o óxido de grafeno (GO), Figura 10b, e óxido de grafeno reduzido (rGO), Figura 10c [111].

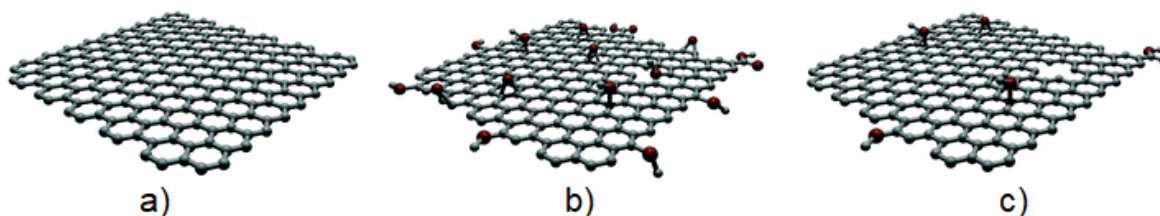


Figura 10 - Estruturas moleculares do: a) grafeno, b) GO e c) rGO [111].

Assim como os CNTs, os grafenos têm demonstrado uma série de propriedades de interesse, como elevada área superficial específica ($2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), baixa resistividade elétrica ($10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$), boa condutividade térmica (5000 W mK^{-1}), alta capacitância teórica, alta flexibilidade mecânica (módulo de Young de 1 TPa), por ser extremamente fino e possuir viabilidade para a produção em larga escala. Tais propriedades físico-químicas e características únicas fazem dos grafenos e seus derivados candidatos promissores para material ativo de eletrodos de EDLCs [112–115].

Porém, um dos grandes inconvenientes na utilização desses materiais em eletrodos de SCs é que os resultados práticos obtidos são muito abaixo daqueles esperados diante das suas propriedades teóricas, que pode ser atribuído à tendência de formação de aglomerados, devido às interações de van der Waals existentes entre as várias folhas de grafeno [116]. A formação desses aglomerados podem dificultar o acesso dos íons às camadas mais internas prejudicando a formação da dupla camada elétrica, levando a uma menor capacitância específica, uma vez que nem toda a área superficial específica está disponível [115,117].

1.4.4. CARBONO MESOPOROSO

Os carbonos mesoporosos são materiais sólidos, contínuos e com diversos poros, que, como o nome indica, apresenta em sua maioria mesoporos.

Essa classe de material possui elevada área superficial específica, grandes volumes de poros e altas estabilidades química, térmica e mecânica [118].

Os carbonos mesoporosos foram citados pela primeira vez em 1999 por cientistas da Mobil Company, quando esses materiais foram sintetizados utilizando uma rota sintética a partir de sílicas mesoporosas como direcionadores rígidos (*hard templates*), através do processo “nanocasting” [119]. Desde então, tem se utilizado diferentes tipos de sílica, como SBA-15 e MCM, para se produzir carbonos mesoporosos com estruturas ordenadas, desde cúbicas a hexagonais, Figura 11.

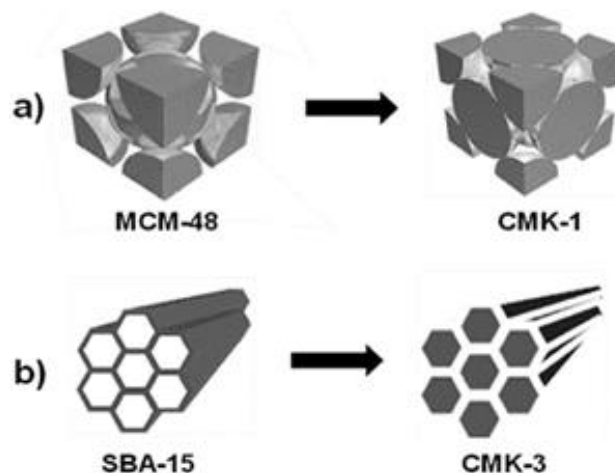


Figura 11 - Estrutura esquemática de carbonos mesoporosos obtidos a partir das sílicas a) MCM-48 e b) SBA-15 [120].

Os carbonos mesoporosos podem ser produzidos a partir de três métodos de síntese: empregando moldes maleáveis, por automontagem e principalmente através de moldes rígidos. Este último será mais detalhado por se tratar do método de síntese utilizado neste trabalho. Nesse método, os carbonos mesoporosos são produzidos a partir de sílicas mesoestruturadas como direcionador rígido. Com isso é possível obter réplicas inversas do molde utilizado. A síntese é feita em três etapas [121–124]:

1) *Impregnação do molde*

Nessa etapa, o molde é impregnado total ou parcialmente com o precursor de carbono, Etapa 1 da Figura 1-12, de duas maneiras distintas. Uma pela inserção de hidrocarbonetos como precursor no molde através da deposição química de vapor e a outra, utilizando polímeros ou pré-polímeros em um processo de “nanocasting”. Neste último, também podem ser utilizados como precursores de carbono a sacarose, álcool furfurílico e acenafeno. Diversas fontes de carbono podem ser utilizadas como precursores, mas nem todas produzem carbonos ordenados e com poros definidos [121].

2) *Carbonização do precursor*

Após a impregnação do molde, segue-se a decomposição térmica dos hidrocarbonetos na superfície do molde, resultando em uma deposição pirolítica do carbono ou a polimerização do polímero ou pré-polímero, seguida da calcinação do material gerado, Etapa 1 da Figura 12.

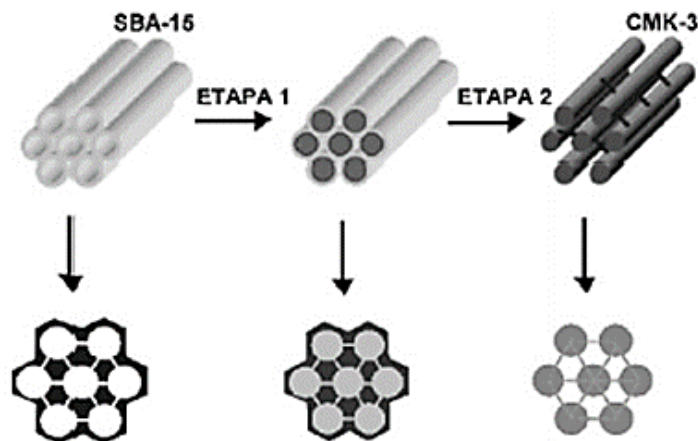


Figura 12 - Método de moldagem empregada na obtenção dos carbonos mesoporosos ordenados (CMK-3) a partir da sílica mesoestruturada SBA-15 [19]

3) *Remoção do molde*

Nessa última etapa, utiliza-se um agente químico que possa reagir com sílica, proporcionando a sua remoção sem destruir o material carbonáceo gerado. O produto mais utilizado é a ácido fluorídrico que reage com a sílica formando tetrafluoreto de silício que é solúvel e facilmente removível, embora também possam ser utilizados o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio[118,124]

Nos supercapacitores, os carbonos mesoporos são excelentes como materiais ativos em eletrodos devido à sua elevada área superficial e distribuição de poros predominantemente mesoporosa. Esses fatores garantem a acessibilidade dos íons e uma menor resistência quando são usados eletrólitos mais viscosos e com íons volumosos, como é o caso dos líquidos iônicos, pois diminuem as barreiras de difusão e conseqüentemente facilitam o acúmulo de cargas na interface de eletrodo/eletrólito. Entretanto, devido ao elevado número de grupos funcionais em sua estrutura, sua condutividade é muito baixa quando comparado a feltros de carbono, CNTs e materiais grafênicos.

1.4.5. NANOCOMPÓSITOS CARBONO/CARBONO

Como discutido anteriormente, os CNTs e grafenos possuem um conjunto de propriedade excepcionais, como baixa densidade, ótima estabilidade química e excelente condutividade eletrônica. No entanto esses materiais fornecem baixos valores de capacitância, devido à baixa área superficial específica dos CNTs e ao reempacotamento das nanofolhas do grafeno. Já os carvões ativados e carbonos mesoporosos apresentam altas áreas superficial específicas, mas apresentam baixa condutividade elétrica e alto teor de microporos em suas

estruturas. Com isso, uma abordagem importante para minimizar esses desafios é o desenvolvimento de materiais compósitos, buscando explorar as características positivas dos materiais de carbono e contornar suas características negativas [16]. Os compósitos representam uma classe de materiais onde dois ou mais componentes (inorgânico-inorgânico ou híbridos quando se mistura orgânico-inorgânico [125,126]) são combinadas e com isso, passam a apresentar propriedades únicas que não poderiam ser obtidas a partir de seus componentes individuais. Nessa combinação, os constituintes preservam suas características, mas atuam em conjunto, fazendo com que as propriedades do compósito sejam superiores às de cada constituinte individualmente [47,127]. Quando pelo menos um dos constituintes do compósito apresenta uma de suas dimensões em escala nanométrica, estes passam a ser denominados nanocompósitos [128].

Os nanocompósitos formados pela combinação de grafenos e/ou CNT com materiais capacitivos (carvões ativados / carbonos mesoporosos) ou pseudocapacitivos (polímero condutores / óxidos metálicos) oferecem uma nova dimensão para o desenvolvimento de SCs de alto desempenho baseados em eletrodos de carbono nanoestruturados. Dentre as razões por trás do desempenho aprimorado dos SCs a base de compósitos de grafenos e / ou CNT, pode-se destacar [16,18,129]: (i) a ótima capacidade de interação dos materiais eletroativos com os materiais nanoestruturados; (ii) a abertura da rede mesoporosa formada pelo emaranhamento de nanotubos e das folhas do grafenos que permite a migração rápida e eficiente dos íons para as superfícies ativas dos componentes do nanocompósitos e (iii) a alta resiliência dos materiais nanoestruturados, que podem se adaptar facilmente às alterações volumétricas durante o processo de carga e descarga, melhorando o desempenho cíclico [129]. Com isso, a combinação de matérias carbonáceos pode melhorar o desempenho dos SCs para atender à demanda de armazenamento de energia [16].

1.4.6. BUCKYPAPER COMPÓSITO

A rápida ampliação da tecnologia traz o desafio do desenvolvimento de dispositivos eletrônicos miniaturizados, ultrafinos, leves, flexíveis, estáveis mecanicamente e que suportem condições extremas de temperatura e pressão [17]. Seguindo essa tendência, os SCs precisam ser projetados e produzidos para atender a esses requisitos, em que os materiais de eletrodo são considerados um dos principais desafios a serem enfrentados [16].

Um material que tem se mostrado promissor como eletrodo flexível de SCs e baterias de íons de lítio são os *buckypapers* (BPs), que são filmes autômontados formados por redes de nanotubos de carbono (CNTs), coesivamente ligadas por interações de van der Waals [4, 5, 6]. Esses filmes são semelhantes a papeis e podem ser desenvolvidos por diversas técnicas, dentre

elas: a produção de suspensões de CNT seguida de filtração, compressão sequencial das matrizes de CNTs alinhados e crescimento direto [1, 7, 8]. Cada método confere diferentes propriedades eletrônicas, mecânicas e químicas aos filmes resultantes. Os BPs produzidos pelo método de compressão sequencial, por exemplo, têm excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas em comparação com os BPs com CNT alinhados aleatoriamente, e tem sido amplamente utilizado como eletrodos flexíveis e como material de reforço [1]. Por outro lado, as redes planas de CNTs altamente entrelaçados, produzidas por filtração a vácuo, têm baixa resistência mecânica, mas alta área superficial específica, baixa densidade e alta porosidade [9], o que as torna muito atrativas para dispositivos de remoção de contaminantes ou aplicações de armazenamento de energia. No entanto, esses materiais ainda precisam ser otimizados para suportar as demandas de um eletrodo flexível de SCs. Uma vez que a falta de um material aglutinante faz com que os filmes sejam quebradiços, mais uma vez a combinação das propriedades de diferentes materiais para produzir compósitos é uma solução para melhorar suas propriedades mecânicas, molhabilidade e área superficial específica.

1.5. APLICAÇÕES DOS SUPERCAPACITORES

Atualmente, os supercapacitores são utilizados como fonte de energia secundária, funcionando como dispositivos de segurança no caso de interrupção de energia de alimentação em microcomputadores (para manter os dados da memória RAM), em telefones celulares para manter dados na memória quando a bateria é trocada ou retirada (podem ser usados para alimentar memórias de back-up), em câmeras, impressoras, projetores, entre outros. Para aplicações industriais estacionárias, os supercapacitores são utilizados para proporcionar estabilização de potência pela compensação de picos de energia e perdas de potência de curta duração. Eles são também utilizados para armazenar ou liberar energia a altas taxas de potência para contornar a intermitência da eletricidade gerada por fontes de energia renováveis como as plantas de energia solar e eólica [16].

Nos veículos elétricos e híbridos, esses dispositivos podem fornecer alta potência durante a aceleração e recuperar energia durante a frenagem [21]. Nesses veículos, uma abordagem utilizada é a associação de baterias e supercapacitores [84]. Embora o critério universal para avaliar a natureza do capacitor e seu desempenho seja baseado na capacitância e densidades de energia e potência, é importante considerar a aplicação final para o desenvolvimento do dispositivo adequado para necessidades específicas de cada setor.

2. PARTE EXPERIMENTAL

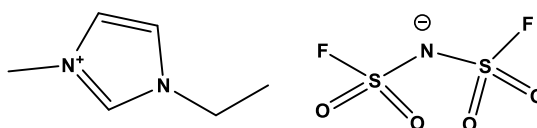
Neste capítulo serão descritos os principais reagentes, bem como suas características e procedências, equipamentos e metodologias empregadas para a síntese dos materiais carbonáceos empregados no trabalho, preparo dos eletrodos e eletrólitos, além da montagem e caracterização eletroquímica dos supercapacitores. Este trabalho de doutorado foi desenvolvido nos laboratórios do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG.

2.1. REAGENTES DE PARTIDA

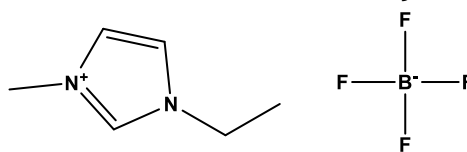
Os principais materiais e reagentes que foram utilizados no desenvolvimento do presente trabalho foram divididos em eletrólitos (líquido iônico, aquosos e orgânico) e materiais de eletrodo (materiais carbonáceos) e são apresentados abaixo. Os demais reagentes utilizados possuem grau analítico.

2.1.1. Líquidos iônicos

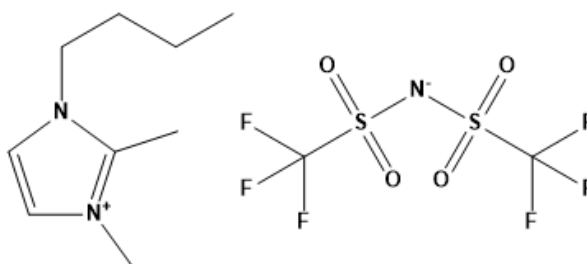
- 1-etil-3-metil-imidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([EMI][TFSI]) da Sigma Aldrich com um grau de pureza de 99% e teor de água menor que 100 ppm, de acordo com as informações do fabricante



- 1-etil-3-metil-imidazólio tetrafluorborato ([EMI][BF₄]) da Ionic Liquids Technologies GmbH (Iolitec) com grau de pureza de 99% e teor de água menor que 100 ppm, de acordo com as informações do fabricante.



- 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([BMMI][TFSI]) da Ionic Liquids Technologies GmbH (Iolitec) com grau de pureza de 99% e teor de água menor que 100 ppm, de acordo com as informações do fabricante.



2.1.2. Eletrólitos Aquosos

- Ácido sulfúrico (H₂SO₄), Merck
- Hidróxido de potássio (KOH), Vetec
- Brometo de potássio (KBr), Synth
- Hidroquinona (HQ), Synth
- Hexacianoferrato potássio (II) (K₄[Fe(CN)₆]), Synth

2.1.3. Materiais Carbonáceos

2.1.2.1. Nanotubos de Carbono

- Nanotubo de carbono de paredes duplas ou triplas dispostos em feixes (FWCNT) fornecidos pelo CTNano/UFMG, com grau de pureza de 93% sintetizado por CVD, com diâmetros variando de 3 a 8 nm e comprimentos da ordem de 300 µm.
- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) Nanocyl – NC7000 com alta razão de aspecto (>150), produzido via processo de deposição química em fase vapor (CVD), com diâmetro médio de 9,5 nm, comprimento médio de 1,5 µm e pureza de 90% de acordo com o fabricante

2.1.2.2. Óxido de grafeno reduzido

- Óxido de grafeno (GO), fornecidos pelo CTNano/UFMG.
- Água deionizada
- Hidrazina monohidratada.

2.1.2.3. Carvão Ativado

- Carvão ativado PA da Merck (CA-1)
- Carvão ativado DLC-50 (CA-2) fornecido pelo laboratório de Química de Materiais do Instituto Nacional del Carbón (Oviedo, Espanha);

2.1.2.4. Carbono Mesoporoso e seus compósitos (MEMW, MEFW e MERG)

Para o preparo do Carbono Mesoporoso e seu compósito foram utilizados os reagentes:

- Sílica gel com 540 m²g⁻¹ (0,825cm³g⁻¹/ 8,3mm) Sigma Aldrich
- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas Nanocyl – NC7000
- Nanotubos de carbono de poucas paredes (FWCNT)
- Óxido de grafeno reduzido
- Ácido p-toluenosulfônico
- Álcool Furfurílico
- Ácido Fluorídrico

- Álcool etílico

2.1.2.5. *Buckypaper* compósitos de nanofibrila de celulose e nanotubos de carbono

Os *buckypapers* utilizados foram sintetizados no CTNano/UFMG utilizando os reagentes:

- Nanotubo de carbono de paredes duplas ou triplas dispostos em feixes (FWCNT) fornecidos pelo CTNano/UFMG, com grau de pureza de 93% sintetizado por CVD, com diâmetros variando de 3 a 8 nm
- Dispersão aquosa contendo 3% de Nanofibrilas de celulose (CNF), com dimensões de 20-50 nm em diâmetro e comprimentos de várias centenas de microns, obtidas da Maine University - Standard Slurry.

2.2. EQUIPAMENTOS

- Balança Analítica da marca SARTORIUS, modelo BP210D;
- Bomba de Vácuo da marca Vulkan, modelo 7CFM VP200D;
- Potenciostato VMP3 BIOLOGIC
- Potenciostato AUTOLAB PGSTAT30 Ecochemie
- Fonte de alta corrente Keithley (EUA), modelo 238 High Current Source Measure Unit
- Sistema de 4 pontas (Jandel Engineering),
- Estufa da marca Quimis, modelo 317B122;
- Estufa a vácuo da marca Quimis, modelo Q819V2;
- Agitador magnético com aquecimento da marca IKA®, modelo RCT BASIC (SAFETY CONTROL);
- Ultrassom de banho UNIQUE modelo USC - 1880^a.

2.3. METODOLOGIAS

Nesta seção serão apresentadas as metodologias empregadas no preparo dos diferentes materiais de carbono utilizados no preparo dos eletrodos, bem como a montagem e técnicas de caracterização dos eletrodos, meias células e supercapacitores.

2.3.1 Síntese do carbono mesoporoso e nanocompósitos

O procedimento consiste em utilizar a estrutura porosa da sílica como molde para o preenchimento com um precursor de carbono. Para tal se realizou uma reação de polimerização seguida de calcinação e remoção do molde, visando a formação de uma estrutura com poros similares aos apresentados pela sílica utilizada [124], segundo o esquema da Figura 13 :

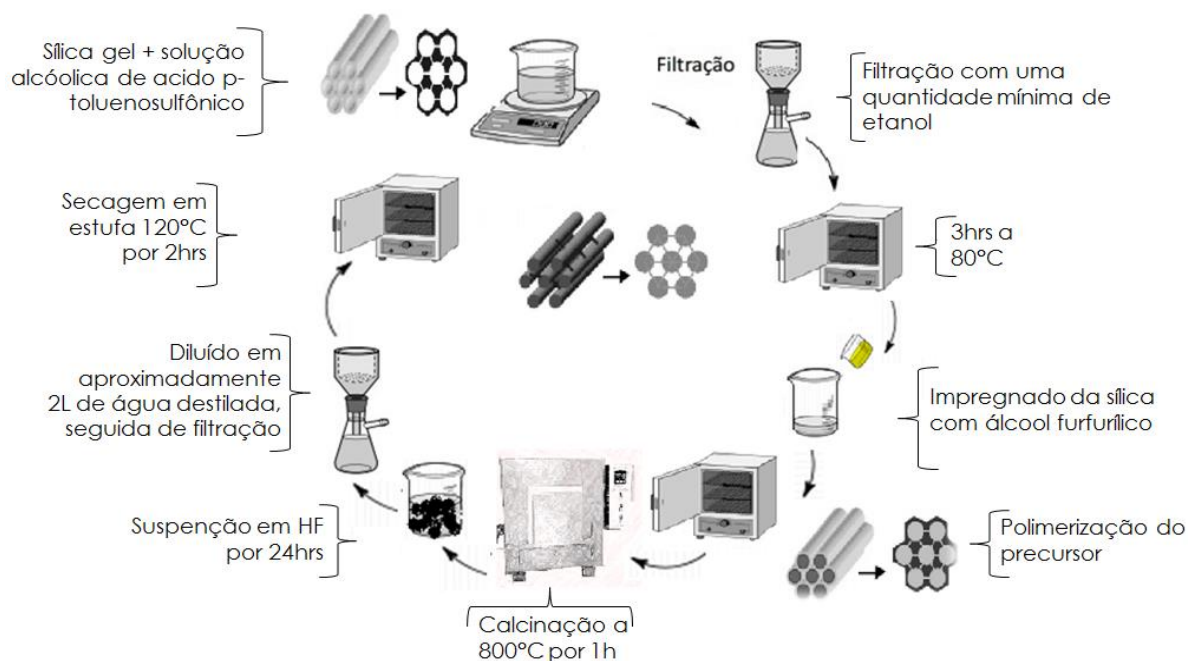


Figura 13 - Esquema de síntese do carbono mesoporoso.

A primeira etapa consistiu na preparação de uma solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de ácido p-toluenosulfônico (APTS) em etanol, para o caso do carbono mesoporoso e de uma dispersão de 0,3g de CNT-2 em solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de ácido p-toluenosulfônico em etanol para o compósito, seguida da impregnação da sílica com o ácido, que atuará como catalizador da reação na etapa seguinte. Para cada grama de sílica utilizada, preparou-se 20 mL de solução com 1,9 g de APTS para 16 g de etanol $\sim 20 \text{ mL}$). A sílica em suspensão foi colocada sob agitação por 1h seguida de filtração e secagem em estufa a 80°C por 3h.

Em seguida, se realizou a reação de polimerização do álcool furfurílico (AF) catalisada pelo ácido impregnado na sílica. Inicialmente colocou-se 2 gotas do AF na sílica e em seguida homogeneizou-se com o auxílio de uma espátula para quebrar os aglomerados. A sílica passou de branca para avermelhada seguida de esverdeada. Repetiu-se o procedimento tomando o cuidado de a sílica sempre aparentar um aspecto seco. Tomou-se cuidado com a massa de AF adicionada, pois o volume usado é mínimo necessário para o preenchimento dos poros. O aspecto final da sílica foi de areia úmida esverdeada. Após, a reação de polimerização foi finalizada em estufa a 80°C para uma segunda secagem por aproximadamente 10h “over night”.

Após esse processo o material foi calcinado em forno a 800°C por 1h, com uma rampa de aquecimento de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e em atmosfera de N_2 com um fluxo de $50\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Após o resfriamento, o material calcinado foi colocado em um pote de polietileno na presença de 50 mL de ácido fluorídrico 40%. O material ficou

em suspensão por 24h. Logo após foi diluído com aproximadamente 2L de água destilada, filtrado e seco em estufa 120°C por 2h.

2.3.2 Síntese do *Buckypaper* compósitos de nanofibrila de celulose e nanotubos de carbono

O *buckypaper* compósito foi sintetizado no CTNano/UFGM através da dispersão dos FWCNTs e as CNFs (1: 1) em água utilizando um homogeneizador Ultra-Turrax (20.000 RPM por 5 min). A pasta resultante (2% (p / v)) foi uniformemente espalhada em um papel de filtro usando um aplicador de filme *doctor blade*. Depois de seco parcialmente em estufa a 100° C por 1 hora, o filme formado sobre o papel de filtro foi destacado e aquecido a 100° C por mais 1 hora, a fim de remover a água restante. O compósito tipo *buckypaper* de nanofibrilas de celulose e nanotubos de carbono de poucas paredes recebeu o nome de BP / CNT @ CNF.

Para avaliar o efeito das CNFs sobre a condutividade, molhabilidade e estabilidade mecânica do BP / CNT @ CNF, também foi preparado um buckypaper sem adição de CNFs (BP / CNT). Para isso, os CNTs foram dispersos em etileno glicol (1% (p / v)) utilizando ultrassom de ponta, seguida da moldagem da mistura uniformemente em papel de filtro usando o aplicador de filme. Após secagem (1 h a 100 ° C), o filme foi destacado e aquecido a 280 ° C por 1 h para remover o etileno glicol restante.

2.3.3 Síntese do óxido de grafeno reduzido (RGO)

Para a produção do óxido de grafeno reduzido foi utilizada metodologia já descrita na literatura, a qual utiliza hidrazina como agente redutor numa proporção estequiométrica de 1 µL de hidrazina para cada 3 mg de GO [130]. Desta forma, 150,0 mg de GO foram dispersos em 50 mL de água deionizada, com auxílio de um ultrassom de banho por 3 horas produzindo uma dispersão de 3 mg/mL de GO. Em seguida, foi adicionado 50 µL de hidrazina monohidratada. A mistura foi mantida sob agitação a 80 °C por 12 h. A amostra produzida apresentava-se com um aspecto de flocos e “lascas” pretas, a qual foi filtrada, lavada com água destilada para remoção do excesso de hidrazina e seca em estufa a vácuo a 60 °C por 12 h. A amostra obtida recebeu o código de RGO.

2.3.4. Preparo dos eletrodos

Os eletrodos empregados no desenvolvimento dos supercapacitores foram construídos de duas formas. Na primeira, utilizando 90% (m/m) de material de carbono (CNT-1, CNT-2, MESO, CA-1, CA-2, MEFW, MEMW e MERG) e 10% (m/m) de politetrafluoroetileno (PTFE) como aglutinante. Os materiais de carbono foram misturados com grau e pistilo ao PTFE. Posteriormente, a mistura foi prensada em suporte cilíndrico de aço com uma carga de 1000 kg para a obtenção de pastilhas com diâmetro de 12,0 mm e aproximadamente 0,4 mm de espessura e massa total de aproximadamente 25,0 mg. Na segunda, os

eletrodos foram produzidos pelo corte dos filmes compósitos em forma de discos de 10,0 mm de diâmetro, 0,03 mm de espessura e 5mg de massa total.

2.3.5. Montagem dos supercapacitores

Os supercapacitores foram montados na configuração empilhada em uma célula T usando discos de ouro como coletores de corrente, em que um par de cada eletrodo é colocado simetricamente em relação ao outro e separados por um separador de fibra de vidro (Whatman glass microfiber filters - Grade 934) embebido em eletrólito em excesso dentro da célula para permitir o contato de um terceiro eletrodo como referência de acordo com a Figura 14.

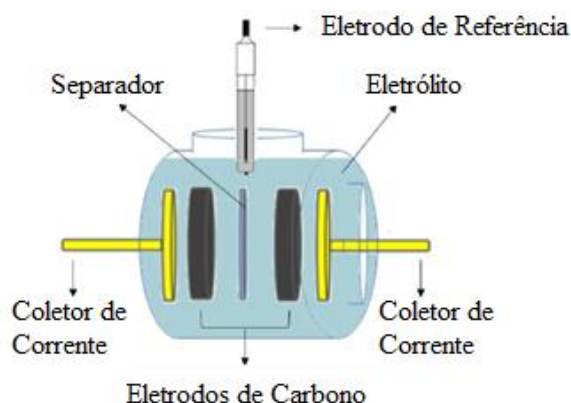


Figura 14 - Esquema da montagem de um supercapacitor [27].

2.3.6. Montagem do sistema de três eletrodos (meia célula) com o *buckypaper* e diferentes eletrólitos redox

As células eletroquímicas foram montadas em uma configuração empilha em um sistema de três eletrodos, usando o *buckypaper* como eletrodo de trabalho, disco de ouro como contra eletrodo e eletrodo de referência Ag / AgCl / 3,5M KCl. Ambos os eletrodos foram separados por fibra de vidro e embebidos com o eletrólito usando célula do tipo T, Figura 15.

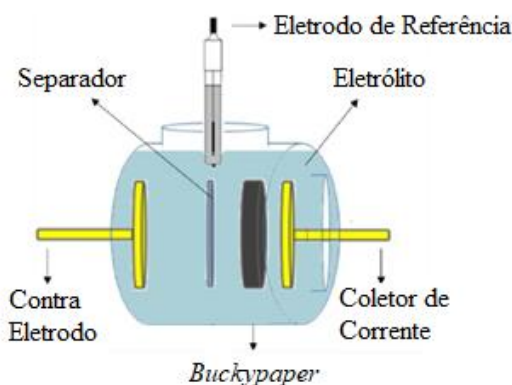


Figura 15 - Esquema da montagem de uma célula de três eletrodos [27].

2.4. CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS DE CARBONO

Nesta seção serão descritas as principais técnicas de caracterização de materiais de carbono, uma vez que o estudo das propriedades desses materiais é relevante para seu uso como eletrodos em dispositivos eletroquímicos.

2.4.1. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em aparelho da *TA Instruments*, modelo TGA Q5000-IR do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG. As condições de análise foram: faixa de temperatura ambiente até 800°C, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 25mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 5°C.min⁻¹

2.4.2. Adsorção/Dessorção de N₂

As características texturais dos materiais de carbono foram obtidas a partir de suas isotermas de N₂ a 77K, realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2420 e Microtrac BELSORP, este pertencente ao CTNano. A área superficial específica foi determinada utilizando a equação de B.E.T. A curva que relaciona a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio e a pressão do gás a temperatura constante é chamada de isotermas do tipo BET e através delas a área superficial total é calculada por meio da equação [120,131]:

$$S_{BET} = \frac{m_m N_A A}{MM} \quad (V)$$

sendo:

m_m é a massa de moléculas em uma nanocamada completa;

N_A é o número de Avogadro;

A é a área superficial ocupada por uma molécula de nitrogênio;

MM é a massa molecular do nitrogênio.

Já o volume de microporos e tamanho médio de poros foram calculadas aplicando-se a equação de Dubinin–Radushkevich, equação VI. O volume total de poros foi obtido a partir da isoterma de N₂ na pressão parcial de $P/P_0 = 0.80$ para CNTs e a 0.99 para MESO, CAs e os nanocompósitos. O volume total de microporos foi calculado pela subtração do volume total pelo volume de mesoporos.

$$W = W_0 \exp\{-k[RT \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)]^2\} \quad (VI)$$

sendo:

W é a concentração de adsorbato,

W_0 é a capacidade máxima disponível para adsorvente,

k é o parâmetro constante para cada adsorbato,

R é a constante dos gases gás (8.314 J / mol K),

T é a temperatura absoluta do sistema adsorbado / adsorvente,

p_0 é a pressão de saturação do adsorbato à temperatura de adsorção,

p é a pressão do vapor do adsorvente, que pode ser convertido a partir da concentração de fase gasosa usando a lei do gás.

2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais de carbono foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando microscópio eletrônico FEI QUANTA 200, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. As amostras dos diferentes materiais de carbono foram dispersas (e os *buckypapers* colados) sob fita de carbono colada em *stubs*, sem nenhum procedimento prévio recobrimento.

2.4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do carbono mesoporoso e compósito foram obtidas em um equipamento *FEI Tecnai G2*, localizado no Centro de Microscopia da UFMG, operando sob vácuo com feixe de elétrons (filamento de tungstênio) de 200 kV. A amostra de carbono mesoporoso e compósitos foram dispersas em álcool etílico e colocadas em ultrassom de banho por 5 min. Após, foram gotejadas 4 gotas da dispersão diretamente sobre uma grade de cobre com orifícios de 200 *mesh*.

2.4.5. Espectroscopia de espalhamento Raman

As medidas de espectroscópicas de Raman foram realizadas usando um espectrômetro Senterra Raman (Bruker, EUA) com um detector CCD equipado com um microscópio óptico (Olympus BX51) e um laser de 633 nm, pertencente ao CTnano. Boas relações sinal-ruído foram obtidas com acumulação de 100 varreduras para cada amostra, usando uma potência de laser de 10 mW com uma resolução espectral de 2,5 cm^{-1} .

2.4.6. Difração de raios X (DRX)

A caracterização das amostras em pó feitas por Difração de Raios X 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°/min.

2.4.7. Ângulo de contato

A hidrofobicidade da membrana foi determinada pela medição do ângulo de contato de uma gota de água em sua superfície. Os ângulos de contato das membranas (*buckypapers*) foram analisados pelo método da gota séssil e um instrumento KRUSS EasyDrop (KRÜSS GmbH, Alemanha) equipado com uma câmera digital. As amostras (10 mm de diâmetro) foram presas em lâmina de vidro e 10 µL de água foi gotejada diretamente na superfície das nanofibras, sendo realizadas 10 medições por amostra.

2.4.8. Análise elementar

Os conteúdos C, N e H foram quantificados por meio de um Analisador PerkinElmer Série II-CHNS / O 2400.

2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

As medidas de Resistência Elétrica foram realizadas pelo método de quatro pontas utilizando uma fonte de alta corrente Keithley 238 acoplada a um sistema de 4 pontas (Jandel Engineering), ambos pertencentes ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes. As medidas foram realizadas nas pastilhas compostas por carbono (MWCNT, FWCNT, MESO, CA e nanocompósitos) e o aglutinante PTFE utilizadas como eletrodos nos estudos dos supercapacitores contendo eletrólitos líquidos e diretamente nos *buckypapers*. Os cálculos da resistividade foram feitos utilizando fatores de correção baseados na referência [132].

2.6. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos utilizados neste trabalho foram selecionados com base em propriedades como: condutividade iônica, faixa de estabilidade eletroquímica, viscosidade e estabilidade térmica descritas pelo fabricante. Nesta seção serão apresentados os métodos de caracterização utilizados para confirmar essas propriedades, buscando identificar os que apresentam maior potencial para o emprego como eletrólito em supercapacitores.

2.6.1. Análise termogravimétrica

A caracterização térmica dos LIs foi feita em um equipamento TGA Q5000 da TA Instruments. Os materiais foram colocados em cadinhos de alumina e aquecidos na faixa de 25 a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e atmosfera de ar sintético com vazão de 25 mL min⁻¹.

2.6.2 Voltametria de varredura linear (VVL)

As janelas de estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos foram avaliadas por voltametria de varredura linear em uma célula de três eletrodos com velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Foi utilizado um fio de prata como pseudo-referência e as varreduras anódicas e catódicas foram feitas separadamente em duas amostras diferentes do mesmo material em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT30 Ecochemie.

2.7. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA MEIA CÉLULA E DOS SUPERCAPACITORES

A caracterização eletroquímica dos supercapacitores foi feita por voltametria cíclica (VC) e ciclagem galvanostática de carga e descarga. Para a meia célula além dessas técnicas foi utilizada a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os capacitores foram avaliados e comparados quanto ao desempenho, com o objetivo de identificar os sistemas mais promissores.

2.7.1. Carga/descarga galvanostática (Cronopotenciometria cíclica)

O estudo dos supercapacitores no presente trabalho foi feito, principalmente, utilizando a técnica de cronopotenciometria cíclica ou ciclagem galvanostática de carga e descarga. As medidas foram realizadas em um potenciostato VMP3 BIOLOGIC, com determinação simultânea da voltagem da célula e potenciais dos eletrodos (vs Ag/Ag^+) pertencente ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes da UFMG.

A cronopotenciometria cíclica é a técnica que mais se aproximam de uma situação real de aplicação de um supercapacitor e fornece uma gama de propriedades apresentadas por esse dispositivo [3]. Pela técnica, uma célula eletroquímica é submetida a uma corrente constante (I), proveniente de uma fonte externa (em um intervalo de potencial previamente estabelecido), ao mesmo tempo em que variação do potencial do eletrodo de trabalho é registrada em relação a um eletrodo de referência.

Para aplicação em supercapacitores, é frequente o registro das voltagens em células contendo apenas 2 eletrodos, onde o eletrodo negativo é conectado ao potenciostato para atuar como contra-eletrodo e referência (o ensaio é denominado de técnica em 2 eletrodos). Dessa forma é possível se obter apenas as informações sobre o comportamento da célula.

Quando o potenciostato possui circuitos eletrônicos que permitam o registro da variação dos potenciais do contra-eletrodo e do eletrodo de trabalho (ambos contendo material ativo) simultaneamente, em uma célula contendo 3 eletrodos, as informações são mais completas, uma vez que são obtidas além da voltagem da célula (que corresponde a diferença entre os potenciais dos

eletrodos de trabalho e contra-eletrodo), os potenciais de cada eletrodo em relação a uma referência, ao mesmo tempo. Nesse caso, o ensaio recebe o nome de técnica em 2-3 eletrodos.

Na Figura 16, é apresentado um modelo das curvas de um experimento galvanostático de carga e descarga para um supercapacitor ideal. Onde a voltagem da célula e os potenciais dos eletrodos positivo e negativo foram obtidos simultaneamente, em função do tempo, num único experimento [3].

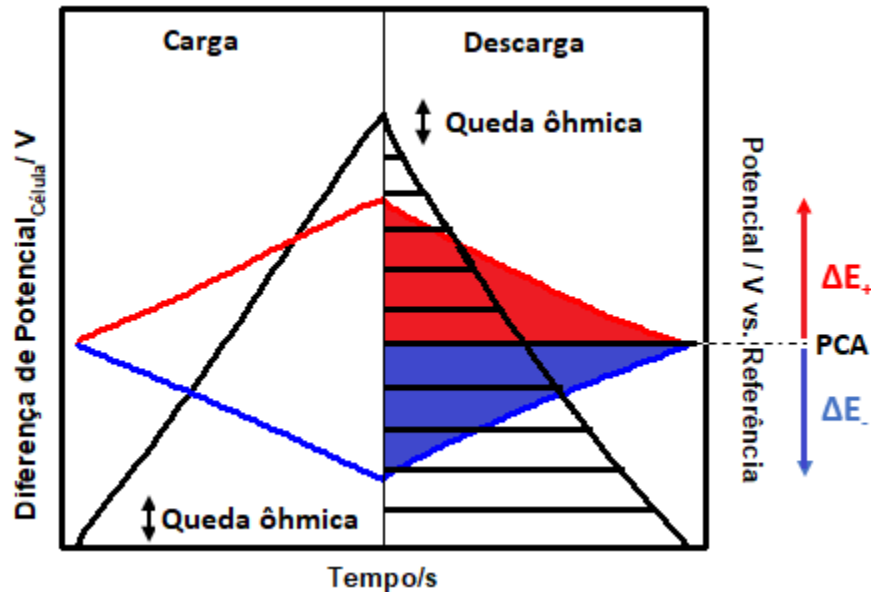


Figura 16 - Modelo de curvas de carga e descarga obtidas pelo registro simultâneo da voltagem e potencial de ambos os eletrodos. Adaptada [3].

As curvas apresentadas são características de um dispositivo simétrico cujo mecanismo de armazenamento é unicamente devido à formação da dupla camada elétrica efetiva. O ensaio utilizando a técnica de 2-3 eletrodos possibilita a obtenção da voltagem da célula e os potenciais dos eletrodos positivo e negativo individualmente. O carregamento e descarregamento do dispositivo ocorre pela aplicação de correntes de mesmo módulo e sinais contrários. Através das curvas de voltagem em função do tempo (V vs. t), obtidas na etapa de descarga, pode-se calcular os valores de capacitância específica da célula (Equação VII), e das curvas de potencial (em relação a um eletrodo de referência) em função do tempo, também da etapa de descarga, pode-se obter a capacitância específica dos eletrodos individuais de acordo com as Equações VIII e IX, para o eletrodo positivo e negativo, respectivamente. Bem como as densidades de energia e potência de acordo com as Equações X e XI, respectivamente.

$$C_{Célula} = \frac{2.I \int V dt}{(m_+ + m_-)(V_{descarga}^i)} \quad (VII)$$

$$C_+ = \frac{2.I \int (E_+ dt)}{(m_+)E_{+descarga}^2} \quad (VIII)$$

$$C_- = \frac{2.I \int (E_- dt)}{(m_-)E_{-descarga}^2} \quad (IX)$$

$$E_{real} = I \cdot \int V dt \quad (X)$$

$$P = \frac{E_{real}}{\Delta t_{descarga}} \quad (XI)$$

onde:

$\int V dt$ é a área sob a curva de voltagem V (V) em função do tempo t (s) (região hachurada na Figura 2-4)

$\int E dt$ é a área sob a curva de potencial em relação à referência E (V) na etapa de descarga (regiões em vermelho eletrodo positivo e região em azul para o negativo na Figura2-4),

E_+ e E_- são aos potenciais dependentes do tempo para os eletrodos positivo e negativo, respectivamente.

I (A) é a corrente aplicada; e

m_+ e m_- são as massas de material ativo dos eletrodos positivo e negativo, respectivamente.

Através das curvas de carga e descarga também é possível se obter a resistência total ou RSE do dispositivo, a partir da queda ôhmica observada no início da curva de descarga e a corrente aplicada (Equação XII):

$$RSE = \frac{V_{carga}^{max} - V_{descarga}^i}{I} \quad (XII)$$

Além dessas propriedades dois tipos de eficiências podem ser calculados: (i) a eficiência coulômbica (ϵ), que é reflexo direto do consumo de corrente por processos de degradação da célula e é obtida pela razão entre os intervalos de tempo de descarga $\Delta t_{descarga}$ e carga Δt_{carga} de um ciclo galvanostático (Equação

XIII); e (ii) a eficiência energética (η), que quantifica a energia consumida pela resistência interna do dispositivo e pode ser calculada pela razão entre as áreas das curvas V vs. t das etapas de descarga e carga, Equação XIV.

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{descarga}}{\Delta t_{carga}} \times 100 \quad (\text{XIII})$$

$$\eta = \frac{\int (V dt)_{descarga}}{\int (V dt)_{carga}} \times 100 \quad (\text{XIV})$$

Para a caracterização dos capacitores e obtenção dos dados de capacitância, resistência, energia, potência, eficiência coulômbica, eficiência energética e capacitância dos eletrodos, foi aplicado um potencial entre 0 e 3,5 V e as medidas foram realizadas utilizando diferentes densidades de corrente (em relação a massa ativa dos eletrodos). Já para o *buckypaper* compósito os ensaios galvanostáticos foram realizados com uma janela de potencial máxima de 1V em diferentes densidades de corrente (1,0 - 15,0 A g⁻¹, relativa à massa total do BP / CNT @ CNF.

2.7.2. Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas no potenciostato/galvanostato VMP3 BIOLOGIC, pertencente ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes da UFMG. Foram utilizadas diversas faixas de potencial, entre 0V e 3,5V e velocidades de varredura entre 0,1 a 50 mV s⁻¹.

Para os BP as voltametrias cíclicas foram realizadas nas taxas de varredura de 5, 10, 20 e 50 mV s⁻¹

2.7.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em uma faixa de frequência entre 10 MHz e 1 mHz, empregando um potencial de circuito aberto com perturbação de 10 mV.

3. ESTUDO DA VOLTAGEM OPERACIONAL E EFICIÊNCIA DE SUPERCAPACITORES À BASE DE LÍQUIDO IÔNICO

Neste capítulo será apresentado o estudo de capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs) baseados em líquidos iônicos (LI), com foco na estabilidade eletroquímica e eficiências (coulômbica e energética). Para isso, foram empregados os LIs [EMI] [TFSI], [BDMI] [TFSI] e [EMI] [BF₄], um eletrólito aquoso (H₂SO₄, 1,0 molL⁻¹) e um orgânico (tetrafluoroborato de tetra-etil-amônio, 0,5 molL⁻¹ em acetonitrila) e materiais de carbono diferentes, carvão ativado, carbono mesoporoso e nanotubos de carbono.

Serão analisados os métodos voltamétricos convencionalmente utilizados na determinação de janela de estabilidade eletroquímica (JEE), bem como demonstrado que a análise da eficiência coulômbica (ϵ), sob diferentes condições de corrente e tensão em experimentos galvanostáticos tem a vantagem de ser mais representativa para células reais, principalmente quando considerada em conjunto com a eficiência energética (EE) para a determinação da JEE.

Além disso, será mostrado como os EDLCs baseados em LI diferem dos aquosos e orgânicos em termos de eficiência energética, baseado nas propriedades físico-químicas dos eletrólitos. Por fim, será discutido de que forma a resistência em serie equivalente afeta a eficiência energética e o desempenho dos EDLCs na ciclagem.

3.1. JANELA DE ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA

Para as células aquosas, a escolha da tensão operacional nunca foi vista como um problema, uma vez que a janela de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos aquosos é determinada pelos potenciais termodinâmicos associados à evolução do hidrogênio e oxigênio em diferentes pHs [33]. Esta pode ser aumentada para valores acima de 1V em situações de sobre-potencial ou usando aditivos que inibem a evolução de oxigênio ou hidrogênio [33].

No caso de eletrólitos orgânicos e LIs, os intervalos de estabilidade catódica e anódica diferem muito, dependendo de sua pureza e das condições em que são determinadas [33]. Para os LIs, a situação é ainda mais extrema, porque a natureza química de cada LI é única e complexa e difere muito dos eletrólitos convencionais. Além disso, suas propriedades físicas são difíceis de correlacionar apenas com base no conhecimento de suas estruturas de cátion e ânion e, conseqüentemente, as interações de cada LI na interface dos eletrodos são ainda mais difíceis de prever. Infelizmente, esse fato é geralmente desconsiderado na literatura e a janela de estabilidade dos LIs é determinada usando eletrodos inertes, como Pt, Au ou aço inoxidável, que são muito diferentes daqueles utilizados em SC reais, em que se utiliza comumente eletrodos de carbono com estrutura química complexa e não inerte [132–134].

3.1.1. Voltametria de Varredura Linear

Ensaio de voltametria de varredura linear (VVL) são comumente usados na determinação da janela de estabilidade de eletrólitos. Na Figura 17 são apresentadas as curvas de VVL para os três diferentes LIs utilizados, obtidas utilizando eletrodos de aço inoxidável a uma velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

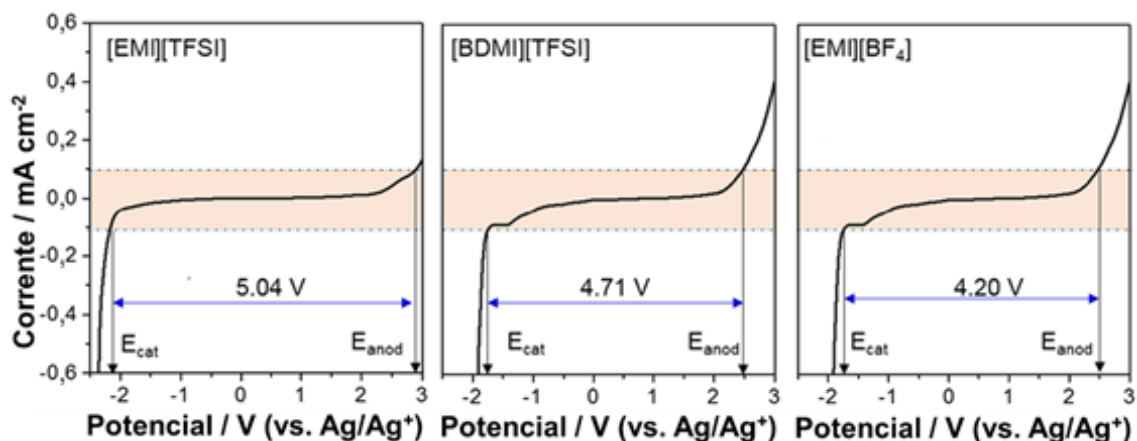


Figura 17: Janela de estabilidade eletroquímica do [EMI] [TFSI], [BDMI] [TFSI] e [EMI] [BF₄] obtida a partir de medidas de VVL com eletrodos de aço inox a uma velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Os limites de potencial catódico (E_{cat}) e anódico (E_{anod}) são definidos como o potencial em que a densidade da corrente limitante atinge $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, um valor da corrente de corte normalmente utilizado na literatura. No entanto, esse valor pré-selecionado é arbitrário [135]. Com base nesse critério e pela análise das curvas de VVL, pode-se perceber que todos os LIs estudados neste trabalho têm uma janela de estabilidade superior a $4,0 \text{ V}$, com o [EMI][TFSI] atingindo um valor próximo a $5,0 \text{ V}$. Esses valores seriam ainda maiores se a velocidade de varredura utilizada fosse superior a $1,0 \text{ mV s}^{-1}$, condição em que a cinética da decomposição do eletrólito seria mais lenta.

Os ensaios de VVL com eletrodos não porosos e inertes dão indícios da complexidade inerente à utilização dos LIs. Hayyan e colaboradores tentaram correlacionar os valores de E_{cat} e E_{anod} com a decomposição individual de cátions e ânions, respectivamente [136]. Entretanto, as medidas realizadas no presente trabalho mostram que os valores de E_{anod} para [EMI][TFSI] e [BDMI][TFSI] são diferentes e correspondem a $2,89 \text{ V}$ e $2,49 \text{ V}$, respectivamente. Portanto, não é possível afirmar que a decomposição desses eletrólitos em potenciais positivos é apenas devido ao ânion [TFSI]⁻ isolado em ambos os LIs e que o contra-íon não desempenha nenhum papel nesse processo. Da mesma forma, os valores de E_{cat} para [EMI][TFSI] e [EMI][BF₄] são diferentes e correspondem a $-2,15 \text{ V}$ e $-1,73 \text{ V}$, respectivamente. Portanto, os limites de estabilidade do [EMI]⁺ dependem de alguma forma dos contra-íons

desses LIs. Isso mostra que é difícil prever o comportamento desses eletrólitos apenas com base no conhecimento das suas estruturas.

Apesar dos altos limites de potencial obtidos pelas medidas de VVL, esses limites não são os mesmos que os alcançados nos eletrodos de carbono normalmente utilizados em supercapacitores reais, uma vez que as superfícies dos materiais de carbono são complexas e podem conter diferentes grupos funcionais, que geralmente reagem com os íons do eletrólito em potenciais mais baixos [137]. Além disso, como não há introdução de íons nos eletrodos de trabalho não porosos, não há resistência à inserção de íons, como no caso de eletrodos reais dos supercapacitores. Como será visto nas seções posteriores, essas resistências são ainda maiores quando os LIs são empregados e reduzem significativamente a eficiência energética (EE) das células.

3.1.2. Voltametria Cíclica.

Outro método que também é utilizado para determinar a janela de estabilidade eletroquímica é a voltametria cíclica [35,138]. Os trabalhos mais precisos são aqueles que utilizam o próprio material poroso como eletrodo de trabalho em tais medidas. Como exemplo, existem trabalhos descritos na literatura que avaliaram a variação da quantidade de carga armazenada (Δq) entre a carga e a descarga para cada janela eletroquímica utilizando a voltametria cíclica (VC). Este pode ser considerado como um critério válido, porque o aumento na Δq indica que reações faradaicas irreversíveis estão ocorrendo na janela de tensão utilizada [139]. Além disso, por meio de técnicas voltamétricas utilizando um eletrodo de referência, é possível estudar o comportamento de cada eletrodo individualmente, identificando em qual eletrodo as reações faradáticas estão ocorrendo e causando danos à célula [139].

Para avaliar o efeito do eletrólito e dos eletrodos na janela de estabilidade dos supercapacitores preparados com Lis, foram avaliados dois conjuntos de células: (i) aquelas preparadas com um carbono mesoporoso (MESO) e os diferentes LIs, de acordo com essas medidas o LI que se mostrou mais estável em altas tensões foi o [BDMI][TFSI] e (ii) outras construídas com o LI [BDMI][TFSI] e diferentes materiais de carbono (CNT e CA). As Figuras 18 e 20 apresentam os voltamogramas obtidos para as diferentes células (em uma configuração de 2 eletrodos) e as Figuras 19 e 21 para os respectivos eletrodos (em uma configuração de 3 eletrodos) em diferentes janelas eletroquímicas. As Figuras 3-2 e 3-3 mostram as curvas VC das células contendo diferentes LIs e MESO como eletrodo. Já as Figuras 3-4 e 3-5, mostram as curvas VC para CNT e CA, com o [BDMI][TFSI] atuando como eletrólito.

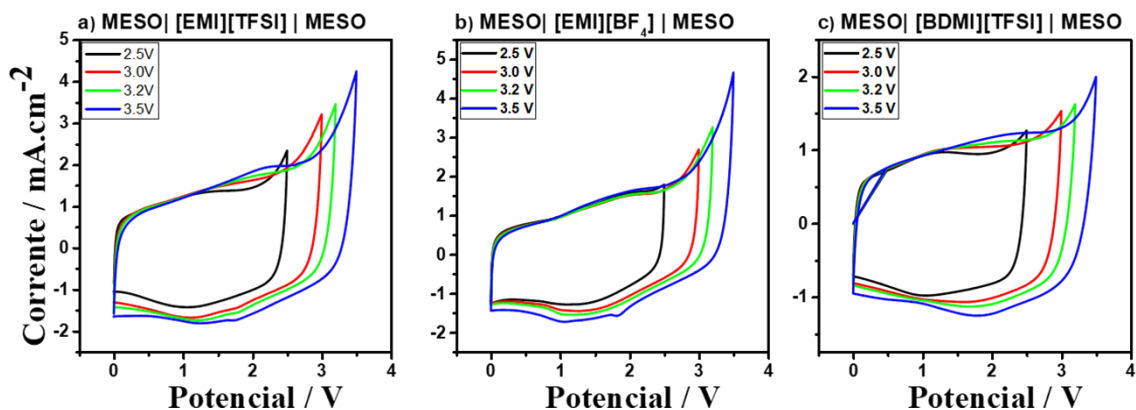


Figura 18 - Voltamogramas cíclicos para as células completas (configuração de 2 eletrodos) em diferentes tensões a $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ para o a) MESO | [EMI] [TFSI] | MESO, b) MESO | [EMI] [BF₄] | MESO e c) MESO | [BDMI] [TFSI] | MESO.

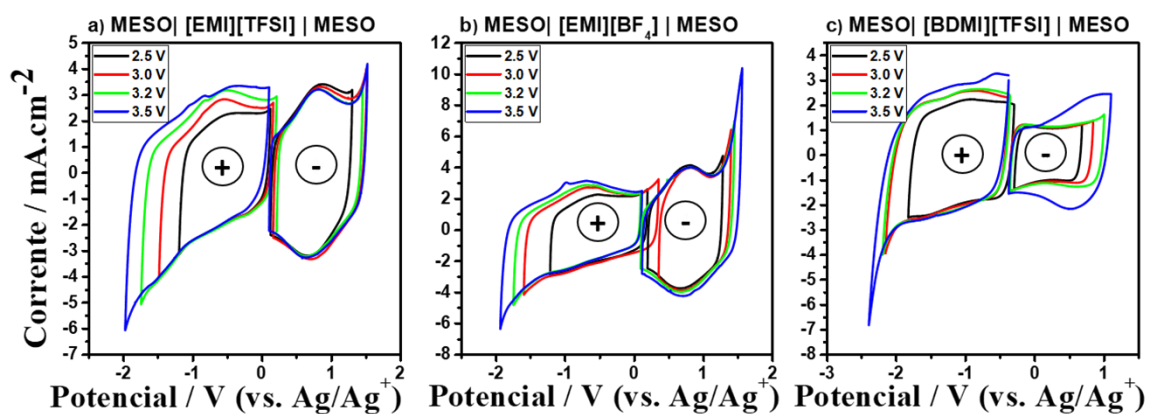


Figura 19 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos (configuração de 3 eletrodos) em diferentes tensões a $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ para o a) MESO | [EMI] [TFSI] | MESO, b) MESO | [EMI] [BF₄] | MESO e c) MESO | [BDMI] [TFSI] | MESO.

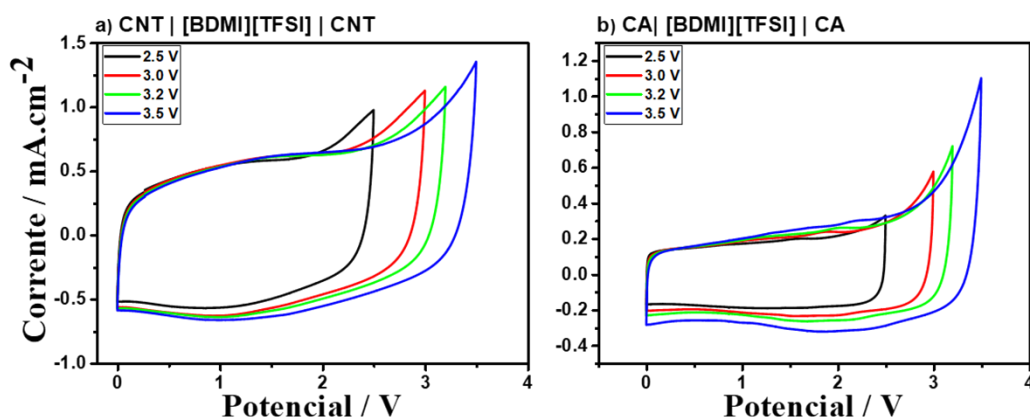


Figura 20 - Voltamogramas cíclicos para as células completas (configuração de 2 eletrodos) em diferentes tensões a $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ para o a) CNT | [BDMI] [TFSI] | CNT e b) CA | [BDMI] [TFSI] | CA.

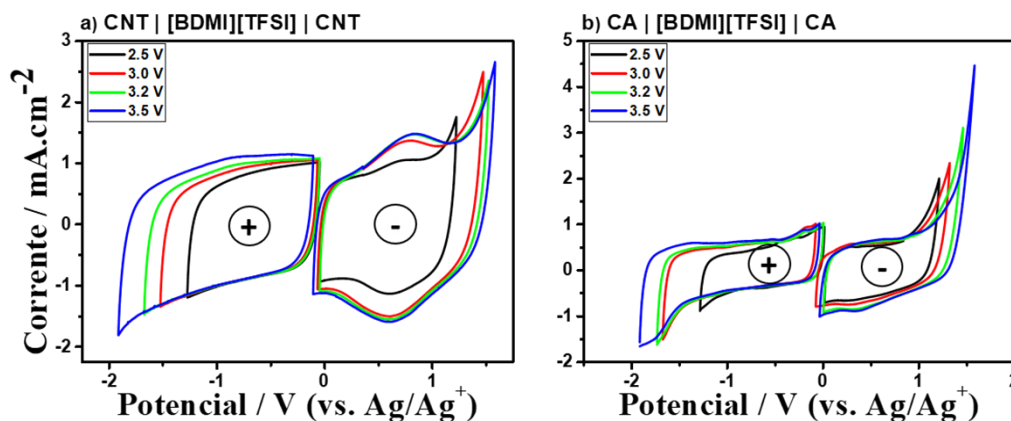


Figura 21 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos (configuração de 3 eletrodos) em diferentes tensões a $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ para o a) CNT | [BDMI][TFSI] | CNT e b) CA | [BDMI][TFSI] | CA.

As curvas VC apresentadas nas figuras são típicas de capacitores eletroquímicos com predominância do mecanismo capacitivo (ou eletrostático). Pequenos picos em potenciais intermediários são devidos a contribuições pseudocapacitivas de grupos funcionais presentes na superfície dos eletrodos de carbono. Esses picos são mais pronunciados nas células que contêm MESO e CA, devido ao maior conteúdo de grupos oxigenados nessas estruturas. Normalmente, desvios maiores ocorrem em potenciais mais altos associados a processos faradaicos irreversíveis que degradam o sistema [46]. Em todas as células avaliadas a 3,0 V (ou a tensões superiores), há um pico significativo que pode ser atribuído a um processo de degradação faradaica (que pode ser visto na configuração de 2 eletrodos, Figuras 3-2 e 3-4). Também é interessante notar que, ao contrário das medidas de VVL usando aço inoxidável, todas as células apresentam processos de degradação significativos a 3,5 V e a corrente alcançada pelo pico faradaico é duas vezes maior que a corrente capacitiva.

Deve-se notar que os potenciais de equilíbrio e os limites alcançados na varredura de cada eletrodo são o resultado de diferentes interações interfaciais para cada par eletrodo / eletrólito. Isso pode ser visto a partir das curvas VC correspondentes aos eletrodos individualmente. Comparando as curvas das células que contêm MESO e os diferentes LIs, observa-se que os processos faradaicos são mais pronunciados nos eletrodos negativos para [EMI][TFSI] (Figura 3-2 a) e [BDMI][TFSI] (Figura 3-2 c), enquanto que no caso de [EMI][BF₄] (Figura 3-2 b), o pico faradaico é mais pronunciado no eletrodo positivo. Logicamente, esses resultados são influenciados pelos potenciais máximos alcançados pelos diferentes LIs com o eletrodo MESO:

- MESO / [EMI] [TFSI]: -1,97 e +1,53 V
- MESO / [EMI] [BF₄]: -1,89 e + 1,61 V
- MESO / [BDMI] [TFSI]: -2,40 e +1,10 V

Também é interessante notar que, substituindo os eletrodos por CA (Figura 3-3 a) ou CNT (Figura 3-3 b), nas células que contêm [BDMI][TFSI],

ocorre uma alteração nos limites de potencial da célula e os eletrodos positivos se tornam os mais eletroquimicamente reativos:

- CA / [BDMI] [TFSI]: -1,92 - +1,58 V
- CNT / [BDMI] [TFSI]: -1,91 - +1,59 V

As diferenças nos perfis de estabilidade nas curvas apresentadas não são fáceis de explicar puramente com base nas estruturas dos LIs e na química superficial dos materiais de carbono. Essas medidas demonstram que é difícil estabelecer a janela de estabilidade adequada para um LI sem o uso dos materiais ativos que constituem os eletrodos das células completas. Esse problema não ocorre com células aquosas porque a janela de estabilidade eletroquímica da água é baixa e, por si só, determina a voltagem operacional das células. Além disso, a maioria dos eletrodos de carbono é estável nos limites de potencial alcançáveis em um meio aquoso.

3.1.3. Métodos Voltamétricos vs Galvanostáticos.

Embora o uso de técnicas voltamétricas nos estudos de supercapacitores seja muito comum [140,141], o sinal de perturbação da técnica é diferente daquele que é utilizado em situações reais. Além disso, os limites catódicos e anódicos não podem ser estabelecidos a partir das curvas VC dos eletrodos individualmente. Supercapacitores reais geralmente operam com correntes constantes e não são sujeitos à variação linear de potencial ao longo do tempo, como é o caso da voltametria. Outro problema é que os processos faradaicos evoluem com uma cinética diferente quando são empregadas técnicas potenciométricas ou galvanostáticas. Conseqüentemente, em células reais, onde a resistividade do material e a pseudocapacitância desempenham um papel fundamental, os valores de capacitância calculados por voltametria e por ensaios galvanostáticos (em que a corrente é constante) são diferentes [142]. As voltametrias são muito sensíveis aos sinais faradaicos e, normalmente, os sinais redox superestimam as áreas dos voltamogramas. Para uma análise quantitativa mais precisa da janela de estabilidade e dos parâmetros de célula dos SCs, as medidas galvanostáticas fornecem uma visão mais realística dos limites reais dentro dos quais esses dispositivos operam [143]. No entanto, as medidas voltamétricas ainda são muito úteis para um estudo fundamental dessas células, pois permitem a análise e distinção claras dos diferentes tipos de mecanismos de acúmulo de carga.

3.2. EFICIÊNCIAS DOS CAPACITORES ELETROQUÍMICOS DE DUPLA CAMADA

Atualmente, existe uma clara necessidade de superar os limites de densidade de energia usualmente observada para os SCs. Os LIs são estrategicamente úteis para esse fim porque suportam tensões muito mais altas em comparação aos eletrólitos aquosos e alguns orgânicos e apresentam baixa

volatilidade. Como apontado na seção anterior, as técnicas voltamétricas não fornecem valores precisos de tensão de trabalho da célula e também dependem das condições experimentais. Assim, os melhores resultados são alcançados com células operando em condições em que elas não são estáveis, tendo em vista que altos valores de tensão de célula são empregados. Por isso, com os LIs é mais fácil cometer erros na determinação de tensão de trabalho da célula, pois seus limites de estabilidade eletroquímica não são precisamente conhecidos. Como será demonstrado a seguir, a estabilidade de cada célula deve ser monitorada com base não apenas nos valores de ϵ , mas também deve-se considerar a EE.

A Figura 22 mostra os dados ϵ em função da densidade de corrente e da tensão de célula, medida para [BDMI][TFSI] usando os diferentes materiais de carbono. As curvas galvanostáticas obtidas e utilizadas para os cálculos dessas propriedades são mostradas no Anexo A, Figura A1.

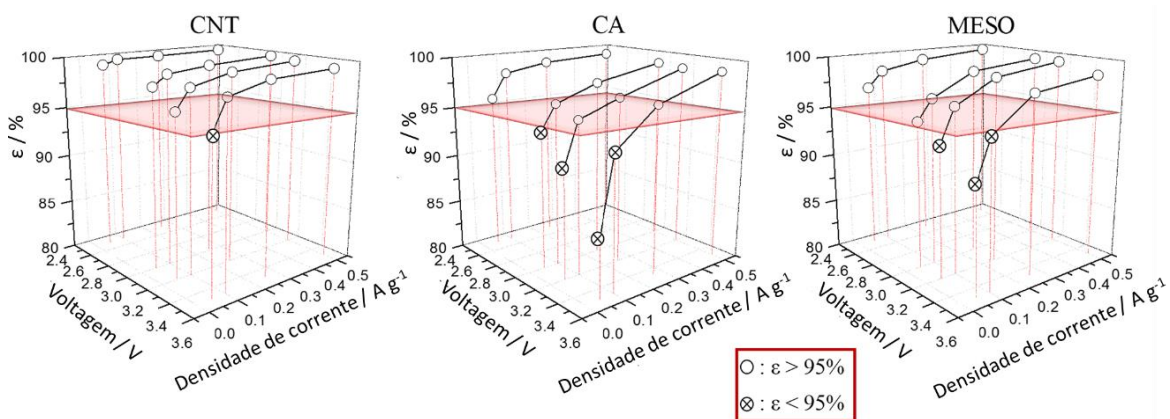


Figura 22 - Eficiência coulômbica em função da densidade de corrente e tensão das células preparadas com o [BDMI][TFSI] como eletrólito e diferentes eletrodos de carbono: CNT, CA e MESO.

Em todos os casos, pode-se observar que o aumento da tensão de trabalho e a diminuição da densidade de corrente aplicada no sistema levam a uma diminuição nos valores de ϵ . Esses resultados são esperados porque existem condições cinéticas (baixa corrente) e termodinâmicas (altos potenciais) que favorecem a degradação. Infelizmente, as mesmas condições também favorecem a obtenção de densidades de energia extremamente altas para as células.

Segundo a literatura, os EDLCs devem ter uma ϵ de pelo menos 95% [144]. Os dados da Figura 3-4 mostram que em 2,5 V, em todas as densidades de corrente avaliadas, os valores de ϵ são maiores que 95%, independente do material de carbono utilizado no eletrodo. Isso acontece porque os limites de potencial atingidos por cada eletrodo não são tão altos nessa tensão (Figura A1 do Anexo A). Os CNTs podem ser considerados os melhores eletrodos porque exibem valores ϵ suficientemente altos em quase todas as densidades de

corrente e tensões estudadas. Esse resultado pode ser atribuído à sua química de superfície. Os CNTs são menos reativos que o CA e o MESO, pois o conteúdo de oxigênio (devido aos grupos funcionais oxigenados quimissorvidos) em sua estrutura é de apenas 1,40%, comparado a 8,57% para CA e 2,90% para MESO, como mostrado na Tabela 1:

Tabela 1 - Dados de composição elementar para os diferentes materiais de carbonos.

Material	C / %	N / %	H / %	O / %
CNT	95,59	0,16	0,16	1,40
CA	85,80	0,18	0,50	8,57
MESO	93,03	0,12	0,99	2,90

Na tensão mais alta, 3.5 V, as células contendo CNT, CA e MESO podem operar nas densidades de corrente de 0,10, 0,25 e 0,25 A g⁻¹, respectivamente. Se essa alta tensão é mantida, cada interface eletrodo / eletrólito mostra uma cinética de degradação diferente, que aumenta em densidades de corrente abaixo desses limites. Deve-se observar também a influência das condições de contorno da técnica, uma vez que a 3,5 V, um pico irreversível intenso aparece nas curvas VC a 1,0 mV s⁻¹, Figuras 18 e 19.

Considerando que o principal objetivo no uso de um SC é atender às demandas de energia, os resultados da Figura 20 parecem promissores já que um EDLC baseado em [BDMI][TFSI] operando em altas densidades de corrente e com altas tensões deve fornecer altas densidades de potência e de energia, respectivamente. No entanto, uma alta densidade de corrente que favorece uma boa ϵ , não garante uma boa EE. De fato, a EE tende a ser muito ruim em células baseadas em LI, ao contrário das EEs das células baseadas em eletrólitos convencionais, como será verificado a seguir.

Para estudar a EE dos EDLCs, foram avaliadas células que operam em condições que garantem valores de ϵ acima de 97% ou, em outras palavras, as células que são estáveis do ponto de vista eletroquímico e não consomem substancialmente elétrons em processos farádicos irreversíveis. No entanto, a obtenção de uma EE alta também é limitada por outras desvantagens da célula, incluindo [144,145]:

- (i) a perda de energia na forma de calor por efeito Joule;
- (ii) obstrução da porosidade dos eletrodos durante a ciclagem, devido à degradação dos materiais;
- (iii) perda de energia na difusão dos eletrólitos; e
- (iv) processos farádicos irreversíveis que são minimizados quando ϵ é próxima a 100%.

As perdas de energia na forma de calor foram estudadas por alguns autores empregando SCs com eletrólitos aquosos e orgânicos [145,146]. Pascot

e colaboradores realizaram medidas calorimétricas em EDLCs contendo um eletrólito orgânico (1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4$ em carbonato de propileno) e observaram uma variação de temperatura na ordem de 2°C [145]. Isso é consequência da resistência da célula, que pode ser calculada por medidas galvanostáticas. No caso de LIs, os valores de resistência são maiores que os de outros eletrólitos, principalmente na interface.

A resistência na interface eletrodo / eletrólito é resultado da facilidade com que as espécies do eletrólito se difundem e se acumulam dentro da estrutura porosa do eletrodo. Com isso, o volume e o diâmetro dos poros dos materiais de carbono devem ser compatíveis com o raio dos íons do eletrólito e, na maioria dos casos, a camada de solvatação do íon deve ser levada em consideração [147,148]. A resistência intrínseca do eletrólito é resultado das interações intermoleculares entre as espécies iônicas que por sua vez determinam o número de transferência de cátions e ânions. O resultado dessas interações também é evidenciado considerando a viscosidade do eletrólito, que precisa ser a menor possível para que este possa ser usado em células eletroquímicas [149]. Os LIs são os eletrólitos mais problemáticos por apresentar: alta viscosidade em comparação à dos eletrólitos aquosos e orgânicos, presença de íons volumosos, ausência de uma esfera de solvatação (uma vez que não há solvente) e intensas interações entre seus íons. Com isso, esperar-se uma forte resistência à inserção iônica, além do gasto de muita energia para desfazer as interações entre os íons no seio do eletrólito para que esses possam se instalar dentro dos poros. Para suportar o que foi discutido, na Tabela 2 são apresentados alguns parâmetros eletroquímicos das células construídas com diferentes materiais de carbono (CNT, CA e MESO) a 0.25 A g^{-1} e com eletrólitos de diferentes naturezas a uma voltagem de trabalho apropriada ($\epsilon > 97\%$). As células foram construídas com um eletrólito aquoso (1 M de H_2SO_4) operando a 1.0 V, um eletrólito orgânico (0,5 M de $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ em acetonitrila) operando a 2.2 V e um líquido iônico, $[\text{BDMI}][\text{TFSI}]$ trabalhando a 3.0 V.

Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos para SCs construídos com diferentes eletrodos (CNT, CA e MESO) e eletrólitos (1 M H_2SO_4 , 0,5 M $[\text{TEA}][\text{BF}_4]/\text{ACN}$, $[\text{BDMI}][\text{TFSI}]$) a $0,25 \text{ A g}^{-1}$ e $\epsilon > 97\%$

Eletrólito	Eletrodo	RSE (Ω)	$C_{\text{Célula}}$ (F g^{-1})	E (W h kg^{-1})
Aquoso (1,0 V)	CNT	1,4	5,1	0,7
	CA	2,8	11,2	1,5
	MESO	2,4	28,8	3,9
Orgânico (2,2 V)	CNT	4,4	4,5	2,8
	CA	13,7	14,1	8,9
	MESO	9,2	21,7	14,1
LI (3,0 V)	CNT	31,8	3,8	3,9
	CA	59,2	6,3	5,2
	MESO	48,9	11,4	10,6

Os valores de RSE aumentam na seguinte sequência: CNT < MESO < CA, independentemente da natureza do eletrólito. Este resultado é reflexo da distribuição de poros de cada material. Os dados obtidos a partir das isotermas de adsorção / dessorção (Figura A2 do anexo A) para os diferentes materiais de carbono estão resumidas na Tabela 3:

Tabela 3 - Parâmetros texturais dos materiais de carbono utilizados como eletrodo.

Material	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)
CNT	256	0,34	-	0,34
CA	727	0,66	0,33	0,33
MESO	1497	1,64	0,54	1,10

Os CNTs, além de terem a menor resistividade ($0,13 \Omega cm$), são materiais essencialmente mesoporosos, formados pelo conjunto de tubos distribuídos aleatoriamente, o que faz com que apresentem a menor resistência à inserção iônica. Por outro lado, o MESO e o CA são materiais mais resistivos ($142,14$ e $3,63 \Omega cm$, respectivamente), com alto conteúdo de microporos (33 e 50%, respectivamente) e que oferecem maior resistência à formação da dupla camada elétrica. Nesses casos, quanto maior o conteúdo em microporos no material de eletrodo, maior a resistência devido à dificuldade de acomodação dos íons volumosos do eletrólito. Além disso, supondo que as células sejam preparadas com o mesmo material de carbono, os valores de RSE sempre aumentam de acordo com o seguinte padrão (no caso do eletrólito): aquoso < orgânico < LI. Essa tendência é determinada pela viscosidade e volume das espécies iônicas. O [BDMI][TFSI] apresenta a viscosidade mais alta ($98,0 cp$) entre os três eletrólitos ($1 M H_2SO_4$: $1,42 cp$; $0,5 M [TEA] [BF_4] / ACN$: $0,85 cp$) e seus íons são os mais volumosos. Por esse motivo, quando se utiliza LI, mesmo na célula preparada com os CNT, os valores de RSE são muito mais altos ($31,8 \Omega$) do que nas células que contêm os eletrólitos aquosos e orgânicos.

Como já foi dito, a EE é um reflexo da resistência interna da célula e, portanto, seus valores seguem a mesma tendência dos valores da RSE. Para fins práticos, os valores de EE devem ser levados em consideração no estudo do desempenho dos SCs, bem como a densidade de energia. É razoável usar um dispositivo capaz de armazenar grandes quantidades de energia somente se o custo do carregamento não for muito alto. Em outras palavras, um supercapacitor eficiente deve oferecer a EE mais alta possível.

Para a célula composta por MESO e [BDMI][TFSI], pode-se esperar uma densidade de energia mais alta do que para os dispositivos preparados com outras combinações de eletrodos e eletrólitos. Tendo em vista que o MESO tem uma área superficial específica mais alta que a do CNT e um teor de mesoporos maior que o do CA e juntamente com [BDMI][TFSI], a célula pode operar em $3,0$

V (mantendo o valor ϵ mais alto). No entanto, a resistência dessa célula é muito alta, refletindo a dificuldade que os íons volumosos do LI têm em se acumular dentro da estrutura porosa do MESO. Como resultado, a capacitância dessa célula ($11,4 \text{ F g}^{-1}$) é menor que a das células construídas com os outros eletrólitos ($28,8$ e $21,7 \text{ F g}^{-1}$ para os eletrólitos aquosos e orgânicos, respectivamente). Conseqüentemente, apesar da sua voltagem mais alta, sua densidade de energia é menor ($10,6 \text{ W h kg}^{-1}$) do que a da célula que contém o eletrólito orgânico ($14,1 \text{ W h kg}^{-1}$).

Considerando o que foi exposto, propõe-se uma normalização da densidade de energia obtida para os diferentes supercapacitores usando os dados de EE. Essa normalização pode ser feita através do produto entre a densidade de energia e a eficiência energética calculada na etapa de descarga:

$$E_{\eta} = \frac{E \times EE}{100}$$

Assim, a densidade de energia normalizada (E_{η}) fornece o valor da densidade de energia armazenada descontada da energia perdida durante o carregamento da célula. Assim, os valores de E_{η} resumidos na Tabela 4, representam a capacidade de armazenamento do dispositivo de maneira mais precisa.

Tabela 4 - Densidade de energia normalizada para SCs construídos com diferentes eletrodos (CNT, CA e MES) e eletrólitos (1 M H_2SO_4 , 0,5 M [TEA][BF₄]/ACN, [BDMI][TFSI]) a 0,25 A g⁻¹ e $\epsilon > 97\%$

Eletrólito	Eletródo	EE (%)	E (W h kg ⁻¹)	E _η (Whkg ⁻¹)
Aquoso (1,0 V)	CNT	90,2	0,7	0,6
	CA	75,3	1,5	1,1
	MESO	78,5	3,9	3,1
Orgânico (2,2 V)	CNT	87,3	2,8	2,4
	CA	75,0	8,9	6,7
	MESO	76,0	14,1	10,7
LI (3,0 V)	CNT	60,8	3,9	2,4
	CA	40,7	5,2	2,1
	MESO	49,2	10,6	5,2

No caso da célula composta por MESO e [BDMI][TFSI], o valor de E_{η} ($5,2 \text{ W h kg}^{-1}$) em 3,0 V é comparável ao da célula construída com MESO e o eletrólito aquoso que opera a 1 V ($3,1 \text{ W h kg}^{-1}$). Além disso, é interessante notar que todas as células montadas com [BDMI][TFSI] possuem eficiências energéticas semelhantes às de supercapacitores onde os mecanismos de armazenamento de carga dependem de processos faradaicos [7,26]. Esses dados tendem a ser menos considerados pela comunidade científica que

trabalha com SCs. Em resumo, embora as células preparadas com líquidos iônicos tenham apresentado as maiores tensões de trabalho, elas não apresentam os melhores desempenhos (quando comparadas às células orgânicas e aquosas). Isso ocorre devido às perdas de energia causadas por outros fatores que estão fora do escopo do parâmetro ϵ , mas dentro da EE.

3.2.1. Eficiência Energética em Diferentes Densidade de Corrente

A importância do parâmetro EE se torna ainda mais evidente se seu comportamento for estudado em diferentes densidades de corrente. A Figura 23 representa os valores de EE em função das densidades de corrente para as células mais resistivas (contendo [BDMI][TFSI]) e para as células menos resistivas baseadas em eletrólito aquoso.

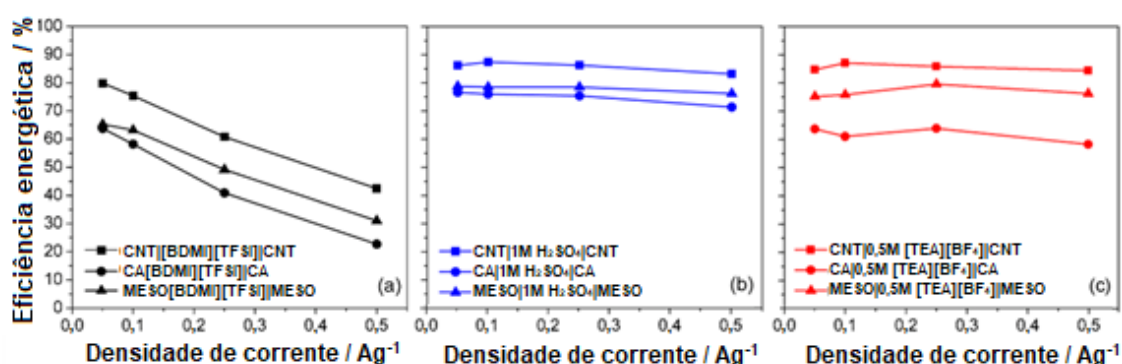


Figura 23 - Eficiência de energia em diferentes densidades de corrente para células contendo os eletrólitos: a) [BDMI][TFSI] (a 3,0 V), b) 1M H₂SO₄ (a 1,0 V) e c) 0,5 M [TEA][BF₄] / ACN (a 2,2 V).

As maiores reduções de EE em função da densidade de corrente ocorrem naturalmente nas células baseadas em [BDMI][TFSI] que são os sistemas que contêm os valores mais altos de RSE. A célula mais resistiva preparada com esse LI é a que contém eletrodos baseados em CA (59,2 Ω), onde os valores de EE diminuem de 63,8 para 22,7% à medida que a densidade de corrente aumenta de 0,05 a 0,5 A g⁻¹. Essa grande diminuição na EE mostra que os processos de difusão neste LI não são compatíveis com uma alta demanda de energia. A limitação difusional desse LI também é confirmada para as células construídas com os outros materiais de carbono. Mesmo para a célula preparada com o CNT que tem estrutura mesoporosa, os valores de EE diminuem de 79,9 para 42,5% na mesma faixa de densidade de corrente.

No caso das células aquosas e orgânicas, no entanto, as diminuições no EE são pequenas. Este fato compensa o uso de grandes correntes, apesar das tensões de trabalho limitadas. As células aquosa e orgânica mais resistivas são aquelas preparadas com CA, 2,8 Ω e 13,7 Ω , respectivamente. No entanto, as perdas de EEs são de apenas 5 e 9%, respectivamente, com um aumento na densidade de corrente de 10 vezes. No caso dos CNT, as células aquosa e orgânica apresentam as menores perdas, cerca de 3%, nas mesmas condições.

3.2.2. Estabilidade dos supercapacitores frente a ciclagem

Nas Figuras 24 a - c são apresentadas as densidades de energia e ϵ das células construídas com os CNT e diferentes eletrólitos sujeitas a 5000 ciclos de carga / descarga a $0,25 \text{ A g}^{-1}$. As Figuras 24 d - e mostram o desempenho na ciclagem de células baseadas em [BDMI][TFSI] e diferentes eletrodos de materiais de carbono.

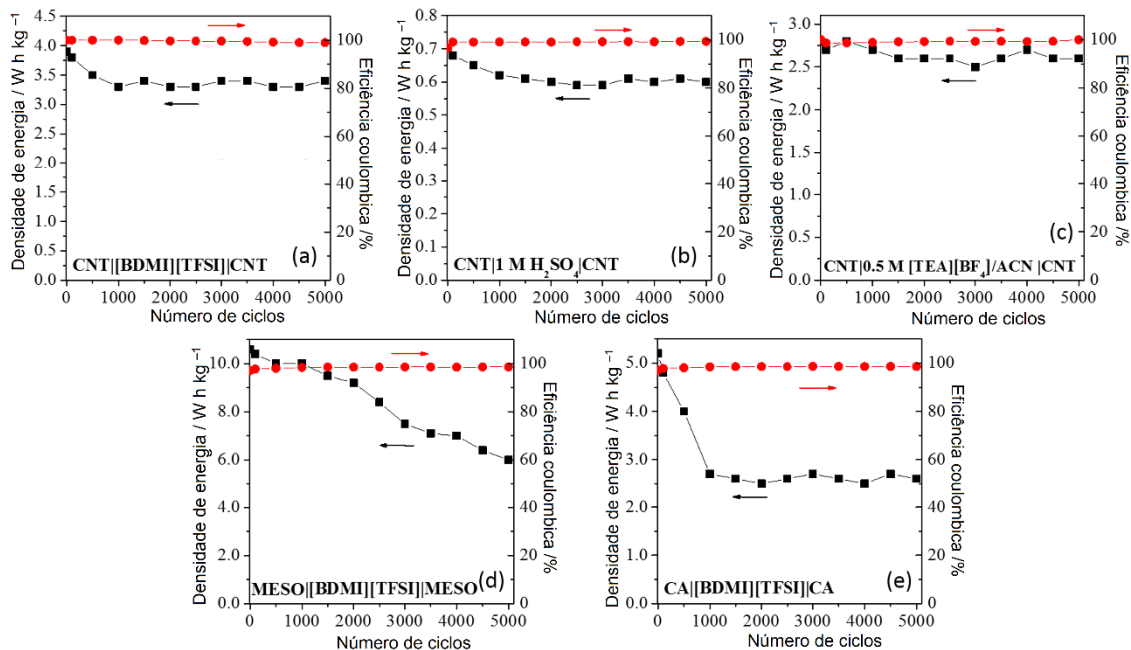


Figura 24 - Estabilidade na ciclagem e eficiência coulômbica de (a) CNT | [BDMI] [TFSI] | CNT, (b) CNT | $1 \text{ M H}_2 \text{ SO}_4$ | CNT, (c) CNT | $1 \text{ M [TEA] [BF}_4 \text{] / ACN}$ | CNT, (d) MESO | [BDMI] [TFSI] | MESO e (e) CA | [BDMI] [TFSI] | células CA ao longo de 5000 ciclos a $0,25 \text{ A g}^{-1}$, Tensões utilizadas: $3,0 \text{ V}$ para células que contêm [BDMI] [TFSI] ; $2,2 \text{ V}$ para $1 \text{ M de [TEA] [BF}_4 \text{] / CAN}$ e $1,0 \text{ V}$ para $1 \text{ M H}_2 \text{ SO}_4$.

Este estudo de ciclagem aumentou a compreensão de como os três diferentes eletrólitos funcionam e destacou as vantagens que eles oferecem. A Tabela A1 (no anexo A) mostra como todos os parâmetros eletroquímicos das células evoluem ao longo dos ciclos.

Como já mostrado, as células construídas com os CNTs apresentaram baixos valores de $C_{\text{célula}}$, principalmente devido à área superficial específica relativamente baixa desse nanomaterial (Tabela 3). Isso significa que os valores de densidades de energia e potência de células construídas com os CNT nunca serão muito altas. No caso desse carbono (CNT), os melhores valores de densidade energia e densidade de potência correspondem à célula construída com o LI devido à sua alta tensão de trabalho (apesar de ter uma $C_{\text{célula}}$ mais baixa, como verificado na Tabela 3-2). Na ciclagem, o desempenho das células baseadas em CNT é excelente com todos os três eletrólitos e a estabilidade das células é alta para todos os parâmetros eletroquímicos avaliados. Esses dados

mostram que os CNTs são excelentes materiais de eletrodo do ponto de vista de desempenho na ciclagem.

Para todas as células avaliadas, os valores de ϵ são muito altos e permanecem acima de 98% durante todo o processo de ciclagem. Com valores ϵ tão altos, é geralmente aceito que um SC não sofrerá degradação excessiva. Essa tendência é mostrada por todas as células baseadas em CNT que retiveram mais de 85% de seus valores iniciais de $C_{\text{célula}}$ e $E_{\text{específica}}$ após 5000 ciclos. Por outro lado, a célula construída com CA e [BDMI][TFSI] mostra uma degradação intensa (reduções de $C_{\text{célula}}$ e $E_{\text{específica}}$ de 40 e 48%, respectivamente) durante os primeiros 1000 ciclos, com um aumento de mais de 14 Ω na RSE e uma redução da densidade de potência na ordem de 12%. Embora as células baseadas em MESO e [BDMI][TFSI] também sofram degradação extensa, elas exibem um perfil diferente, com degradação contínua ao longo do processo de ciclagem. A degradação substancial no caso de células baseadas em CA e MESO é refletida em seus EE, que, no caso de CA, caem acentuadamente durante os primeiros 1000 ciclos, após os quais permanecem estáveis, enquanto no MESO, a queda é mais gradual.

À luz desses dados, fica claro que as EE dos SCs precisam ser monitorados tão de perto quanto os outros parâmetros eletroquímicos. Sua alta ϵ mostra que as reações secundárias na interface eletrodo / eletrólito ocorrem até certo ponto. No entanto, ao longo de centenas ou milhares de ciclos, a célula pode sofrer sérios danos. Pequenas perdas de corrente podem ocorrer devido a uma variedade de razões, o que explica os diferentes efeitos no desempenho da célula. Por exemplo, os CNTs são propensos a pequenos curtos-circuitos devido à sua forma geométrica (forma de agulha) e tamanho nanométrico. Isso faz com que as células percam ϵ , mas não chega a danificá-las. As células baseadas em CA e MESO, apesar de manter um ϵ muito alto, sofrem degradação, o que se reflete na redução de suas EE. Materiais de carbono com altas áreas superficiais são mais vulneráveis às reações secundárias, o que poderia levar ao bloqueio contínuo da porosidade e dificultar o acesso à superfície, prejudicando assim o desempenho da célula. Portanto, esse resultado precisa ser avaliado em conjunto com a área superficial do material, uma vez que os CNTs têm uma área de superfície específica muito menor (256 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) que o MESO e CA (1497 e 727 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente). O efeito da área superficial em reações secundárias é bem conhecido em baterias de íons de lítio com ânodos de grafite, onde um pequeno aumento em menos de 10 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ torna as reações secundárias um fator muito importante, que deve ser levado em consideração [150]. Além disso, a química da superfície desses materiais de carbono é mais complexa, pois há uma grande quantidade de grupos de oxigenados capazes de aumentar ainda mais a reatividade dos eletrodos CA e MESO.

No próximo capítulo será apresentado um estudo do desempenho de supercapacitores construídos com MESO e diferentes materiais

nanoestruturados, buscando avaliar alguns dos efeitos que acarretam prejuízos ao desempenho das células. O MESO foi o material carbonáceo escolhido devido à sua alta área superficial e estrutura mesoporosa, que acarreta altos valores de capacitância e energia, mas com baixa estabilidade na ciclagem. Por isso a avaliação das propriedades que a combinação desse material com outras nanoestruturas de carbono é relevante no estudo de novo materiais de eletrodo.

4. SUPERCAPACITORES BASEADOS EM ELETRODOS DE NANOCOMPÓSITOS DE MATERIAIS DE CARBONO E LÍQUIDO IÔNICO

Neste capítulo será apresentada a caracterização térmica, elétrica e textural de três nanocompósitos, bem como dos diferentes materiais de carbono de partida. Quatro classes de materiais carbonáceos foram estudadas: nanotubos de carbono de poucas paredes (FWCNT), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), óxido de grafeno reduzido (RGO), carbono mesoporoso (MESO), bem como três nanocompósitos (descritos na Tabela 5). O estudo desses materiais é relevante uma vez que são as principais estruturas de carbono utilizadas no preparo de eletrodos de dispositivos eletroquímicos [9,47,49]. Com isso, a comparação das suas propriedades térmicas, elétricas e texturais, bem como a análise das vantagens e desvantagens da combinação desses diferentes materiais para aplicação em supercapacitores é de grande importância [16].

Serão apresentadas também as caracterizações eletroquímicas de células completas (supercapacitores) construídas com esses diferentes materiais de carbono como eletrodos e o líquido iônico [EMI][BF₄] como eletrólito. Esse LI foi escolhido com base em propriedades como: baixa viscosidade (37 cP), alta condutividade iônica (1,4 S m⁻¹) e alta janela de estabilidade eletroquímica (> 3,2 V) [151]. As propriedades dos supercapacitores (SCs) foram avaliadas utilizando técnicas galvanostáticas de carga/descarga em células completas. Essa técnica permite a obtenção do maior número de propriedades do dispositivo [16] e apresenta condições experimentais mais próximas das que os supercapacitores comerciais são submetidos.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CARBONÁCEOS E ELETRODOS

Para entender as diferenças entre os materiais de carbono e de que forma essas características podem interferir no desempenho de um supercapacitor, é necessário o conhecimento de suas principais propriedades físico-químicas [152]. Com isso, os materiais de carbono utilizados no preparo dos eletrodos foram caracterizados por termogravimetria, medidas de adsorção/dessorção de N₂, difração de raio X, espectroscopia Raman e microscopias eletrônicas de varredura e transmissão. Já os eletrodos (material de carbono com o polímero aglutinante) foram caracterizados por medidas de resistência elétrica pelo método de quatro pontas em corrente contínua.

O carbono mesoporoso (MESO) foi o material carbonáceo escolhido como matriz na fabricação dos compósitos em razão da sua elevada área superficial e por sua estrutura ser formada principalmente por mesoporos (mais adequados devido aos íons mais volumosos dos líquidos iônicos), como descrito no Capítulo 3 [109].

Na Tabela 5 são apresentados os materiais de carbono analisados, bem como o código utilizado para cada amostra.

Tabela 5 - Materiais de carbono e seus respectivos códigos.

Código da Amostra	Material
MESO	Carbono Mesoporoso
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Parede Múltiplas
FWCNT	Nanotubos de Carbono de Paredes Duplas ou Triplas
RGO	Oxido de Grafeno Reduzido
MEMW	Nanocompósito: Carbono Mesoporoso + 30 % de Nanotubos de Carbono de Parede Múltiplas
MEFW	Nanocompósito: Carbono Mesoporoso + 30 % de Nanotubos de Carbono de Paredes Duplas ou Triplas
MERG	Nanocompósito: Carbono Mesoporoso + 30 % de Oxido de Grafeno Reduzido

4.1.1. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi empregada para avaliar a estabilidade térmica, grau de funcionalização e pureza dos materiais de carbono [153]. As curvas TG e DTG são apresentadas na Figura 25 e as perdas de massa observadas estão resumidas na Tabela 6:

Tabela 6 - Perdas de massa em intervalos de temperatura característicos e porcentagem final de resíduo pra os diferentes materiais de carbono.

Material de Carbono	Percentual de perda de massa (%)				
	T < 120°C	120°C ≥ T ≤ 400°C	Evento Principal ²	Evento Secundário ²	Resíduo
MWCNT	0,6	1,3	88,2	-	9,9
FWCNT	0,3	0,9	89,5	-	9,3
RGO	10,2	7,8 ¹	79,5	-	2,5
MESO	1,7	1,5	97,7	-	0
MEMW	1,7	3,4	82,5	12,4	0
MEFW	1,7	1,4	82,9	13,7	0
MERG	3,8	2,7	93,5	-	0

¹Para o RGO o intervalo indicativo do percentual de grupos funcionais na estrutura da amostra foi 120°C ≥ T ≤ 300°C.

² Os intervalos de perda de massa são característicos de cada material e estão descritos no texto abaixo.

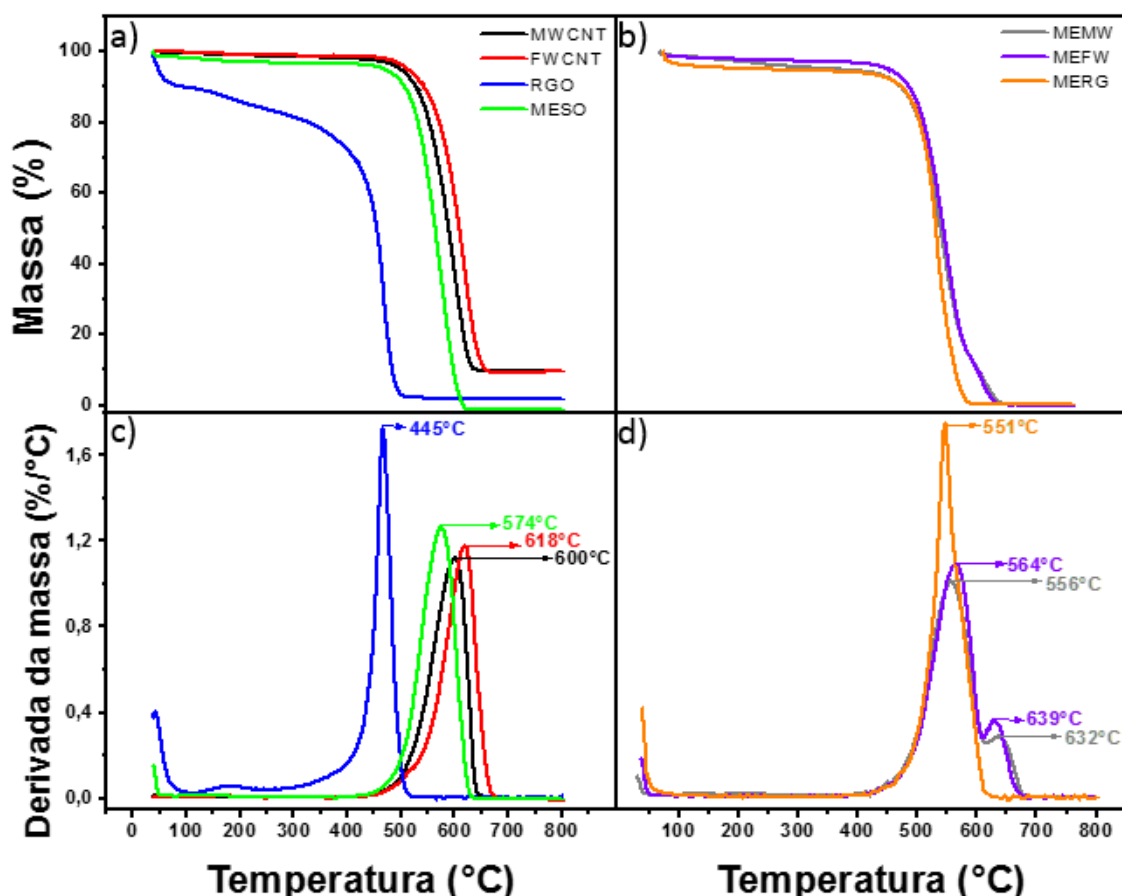


Figura 25: a e c) Curvas de TG e DTG dos materiais de carbono de partida, b e c) Curvas de TG e DTG dos materiais de compósitos sintetizados.

Pelas curvas nota-se que todos os materiais apresentam perda de massa até 120 °C devido à presença de água fisissorvida. Entre 120 e 400°C os nanotubos de carbono apresentaram percentuais de perda de massa de 1,3% para MWCNT e de 0,9% para FWCNT, que está relacionada a grupos oxigenados presentes nas estruturas dos nanotubos de carbono [153,154]. O MWCNT apresentou uma perda de massa principal, relacionada ao evento de degradação da estrutura, entre 400°C e 650 °C com máximo em 600 °C. Já FWCNT apresentou uma estabilidade térmica maior, uma vez que o processo de degradação desses nanotubos inicia em temperatura mais alta, entre 450°C e 680°C, com máximo em 618°C. Essas amostras apresentaram resíduo final de aproximadamente, 10% que está relacionado à presença de espécies metálicas derivadas dos catalisadores empregado na síntese [155,156]. Como o intervalo de perda de massa é amplo para as duas amostras, não é possível descartar a presença de outros materiais de carbono, como carbonos amorfos e nanotubos de carbono mais curtos e defeituosos que degradam entre 400°C e 450°C [157].

A amostra de RGO apresenta uma perda de massa de 7,8 % no intervalo entre 120°C e 300°C, referente a quantidade de grupos oxigenados remanescentes na estrutura (o RGO foi obtido do GO como descrito no

procedimento experimental) e a perda de massa principal correspondente a degradação das folhas de grafeno ocorre entre 300 e 550 °C com máximo em 445 °C [158,159]. Essa amostra apresentou percentual de resíduo de 2,5%. No caso de MESO, os percentuais de perdas massa relacionados a eliminação de água adsorvida e de grupos oxigenados ligados à sua superfície foram de 1,7% e 1,5%, respectivamente. O carbono mesoporoso apresenta alta estabilidade térmica, com a degradação principal iniciando em 376°C e terminando em 641°C com máximo em 574°C.

O nanocompósito MEMW apresenta 3,4% de grupos oxigenados em sua estrutura e o MEFW apenas 1,4%. Nesses compósitos são observados dois estágios de degradação. O primeiro entre aproximadamente 350°C e 615°C com máximo em 556°C para MEMW e de 564°C pra MEFW, que pode ser associado a degradação do carbono mesoporoso. E o segundo ocorrendo entre 615°C e 690°C com máximo em 639°C e 632°C para MEMW e MEFW, respectivamente, referente a degradação dos nanotubos de carbono presente nos compósitos. Já o MERG apresenta um único estágio de degradação, formado pela junção dos picos de degradação do RGO e MESO, que também inicia em 350°C e termina em 638°C. Os três compósitos, assim como o carbono mesoporoso, não apresentaram resíduos. Isso pode ser explicado pelas várias etapas da síntese e lavagem dos mesmos, eliminando resíduos de catalisadores originários dos processos de síntese dos nanotubos e dos contaminantes da exfoliação/redução do grafeno

Quando comparamos os estágios de degradação principal dos compósitos em relação a matriz de carbono mesoporoso podemos perceber uma diminuição na temperatura de início da degradação e um deslocamento do pico máximo de degradação para os três materiais sintetizados. Esse deslocamento equivale a percentuais de 3,1 % para MEMW, 1,7 % para MEFW e 4,7 % para MERG, demonstram que a inserção das nanocargas à matriz acarreta a diminuição da estabilidade térmica do carbono mesoporoso. No entanto, os materiais continuam com boa estabilidade térmica, com valores superiores a outros carbonos encontrados na literatura [160].

4.1.2. Adsorção e dessorção de N₂

O conhecimento das características texturais dos materiais de carbono permite fazer inferências a respeito da capacidade de acúmulo de carga do material quando empregados como eletrodos de supercapacitores. Neste trabalho as propriedades texturais dos diferentes materiais de carbono utilizados foram obtidas a partir de experimentos de adsorção/dessorção de N₂. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os diferentes materiais de carbono utilizados neste trabalho, são apresentadas nas Figuras 26.

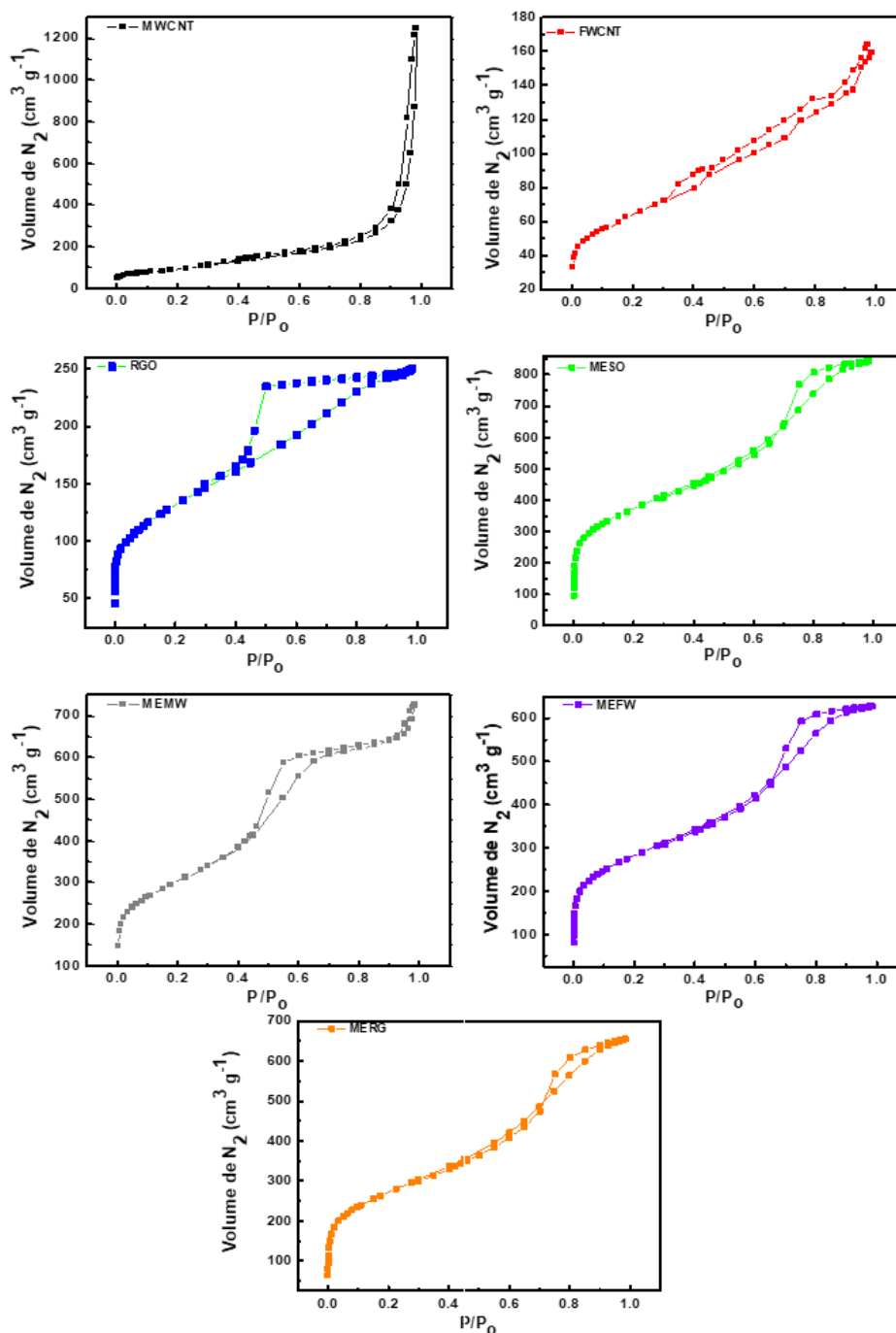


Figura 26 - Isotermas de adsorção / dessorção dos diferentes materiais de carbono.

As principais propriedades texturais foram calculadas para os materiais de carbono e estão resumidas na Tabela 4-3. Os valores de área superficial específica (S_{BET}) foram calculados através do modelo BET. Já os valores de volume total (V_{total}), volume de mesoporos (V_m), volume de microporos (V_m) e o diâmetro médio de poros ($D_{\text{médio}}$) foram obtidos a partir do modelo de Dubinin-Radushkevich.

Tabela 7 - Parâmetros texturais dos materiais de carbono.

Material Carbonáceo	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{Total} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{μ} ($cm^3 g^{-1}$)	V_m ($cm^3 g^{-1}$)	$D_{m\u00e9dio}$ (nm)
MWCNT	343	0,49	-	0,64	>2,5
FWCNT	402	0,59	-	0,59	>2,5
RGO	466	0,38	0,16	0,22	1,14
MESO	1497	1,64	0,54	1,10	2,37
MEMW	1048	1,13	0,41	0,72	1,80
MEFW	976	0,98	0,40	0,58	1,92
MERG	967	1,01	0,35	0,66	2,51

S_{BET} = área superficial BET; V_{Total} = volume total de poros; V_{μ} = volume de microporos, V_m = volume de mesoporos; $D_{m\u00e9dio}$ = di\u00e2metro m\u00e9dio dos poros.

Os CNTs apresentam-se como materiais essencialmente mesoporosos com maiores di\u00e2metros m\u00e9dio de poros. Entretanto, estes e o RGO, possuem os menores valores de S_{BET} e V_{total} . Dentre os materiais de carbonos estudados, MESO e os comp\u00f3sitos apresentam os maiores valores de S_{BET} e V_{total} . O MESO apresenta-se como o material de carbono mais adequado para utiliza\u00e7\u00e3o como eletrodo de supercapacitores devido ao volume total de seus poros ser formado por cerca de 67% de poros largos, resultando em $D_{m\u00e9dio}$ na faixa dos mesoporos (>2 nm). Por isso, esse material pareceu ser o mais indicado como matriz dos comp\u00f3sitos. Em contra partida, os comp\u00f3sitos apresentam S_{BET} e V_{total} menores, mas apenas uma ligeira diminui\u00e7\u00e3o no percentual de mesoporos (MEMW: 1048 m^2/g e 64%, MEFW: 976 m^2/g e 57% e MERG: 967 m^2/g e 64%) em rela\u00e7\u00e3o ao MESO. Isso era esperado, uma vez que as cargas inseridas apresentam baixas \u00e1reas superficiais especificas e menores valores de volume total de poros, e conseq\u00fcentemente de mesoporos, em compara\u00e7\u00e3o ao MESO.

4.1.3. Difrac\u00e7\u00e3o de Raio-X (DRX)

A Difractometria de Raios-X (DRX) foi o m\u00e9todo utilizado na caracteriza\u00e7\u00e3o estrutural dos materiais comp\u00f3sitos, bem como para a determina\u00e7\u00e3o da presen\u00e7a de res\u00edduos de catalizadores met\u00e1licos [49,161]. Os difratogramas para os materiais estudados s\u00e3o apresentados na Figura 27.

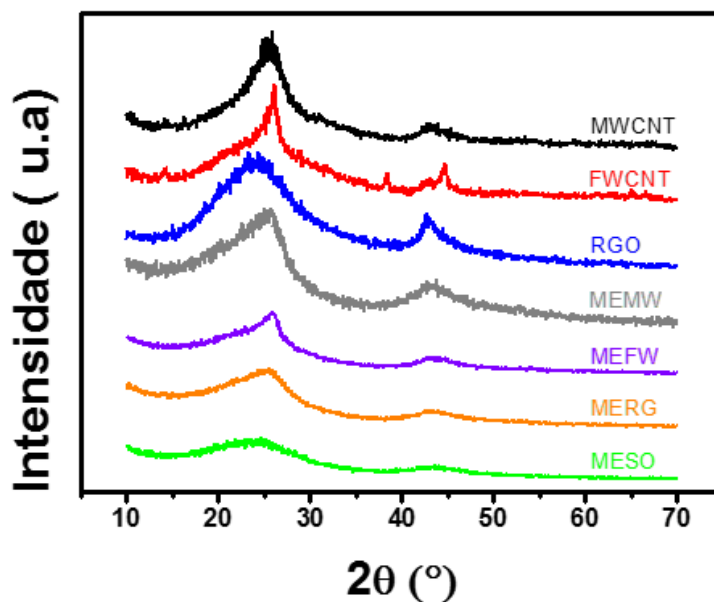


Figura 27 - Difractogramas de raios X de pó dos compósitos e seus constituintes.

Os DRXs de ambas as amostras de nanotubos de carbono exibem um pico intenso característico das camadas de carbono grafítico em $26,2^\circ$ relativo ao plano (0 0 2) e em $44,2^\circ$ relativos ao plano (1 0 0) e picos referentes à α -Fe, óxidos e carbetos de ferro [162] provenientes do catalisador utilizado na síntese.

Para o RGO tem-se dois picos principais em $24,3^\circ$ e em $42,9^\circ$, relativos aos planos (0 0 2) e (1 0 0), respectivamente. A difração de (002) se origina do espaçamento entre camadas das folhas de grafeno e a difração de (100) é atribuída às dimensões laterais microcristalinas das camadas de grafeno [163]. O alargamento do plano (0 0 2) pode ser explicado pelo empilhamento irregular das folhas de grafeno após o processo de redução ou no caso de MERG (em que o pico em aproximadamente 25° é muito largo e pouco intenso) indicando folhas de grafeno empilhadas aleatoriamente devido ao espaçamento originado pelo MESO [163,164].

No carbono mesoporoso e seus compósitos pode-se observar a presença de dois picos amplos e pouco intensos em aproximadamente 25° e 43° que correspondem aos planos (0 0 2) e (1 0 0). O alargamento do plano (0 0 2) demonstra que os materiais possuem baixa cristalinidade que indicam estruturas de carbono amorfo [117,165,166], que acarreta a diminuição da condutividade elétrica [49,167]. Uma alternativa para esse inconveniente é o aumento da temperatura de calcinação, uma vez que a temperatura de 800°C é considerada baixa para se obter matéria de carbono de alta cristalinidade [168]. Contudo esse tratamento térmico reduz a área superficial específica dos materiais de carbono [49].

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV e MET)

As imagens de MEV e MET foram realizadas para examinar a morfologia e estrutura porosa das amostras preparadas. As microscopias eletrônicas de varredura e transmissão dos nanocompósitos são apresentadas na Figura 28 e 29, respectivamente, já as imagens dos materiais de carbono precursores são apresentadas na Figura B1 no Anexo B.

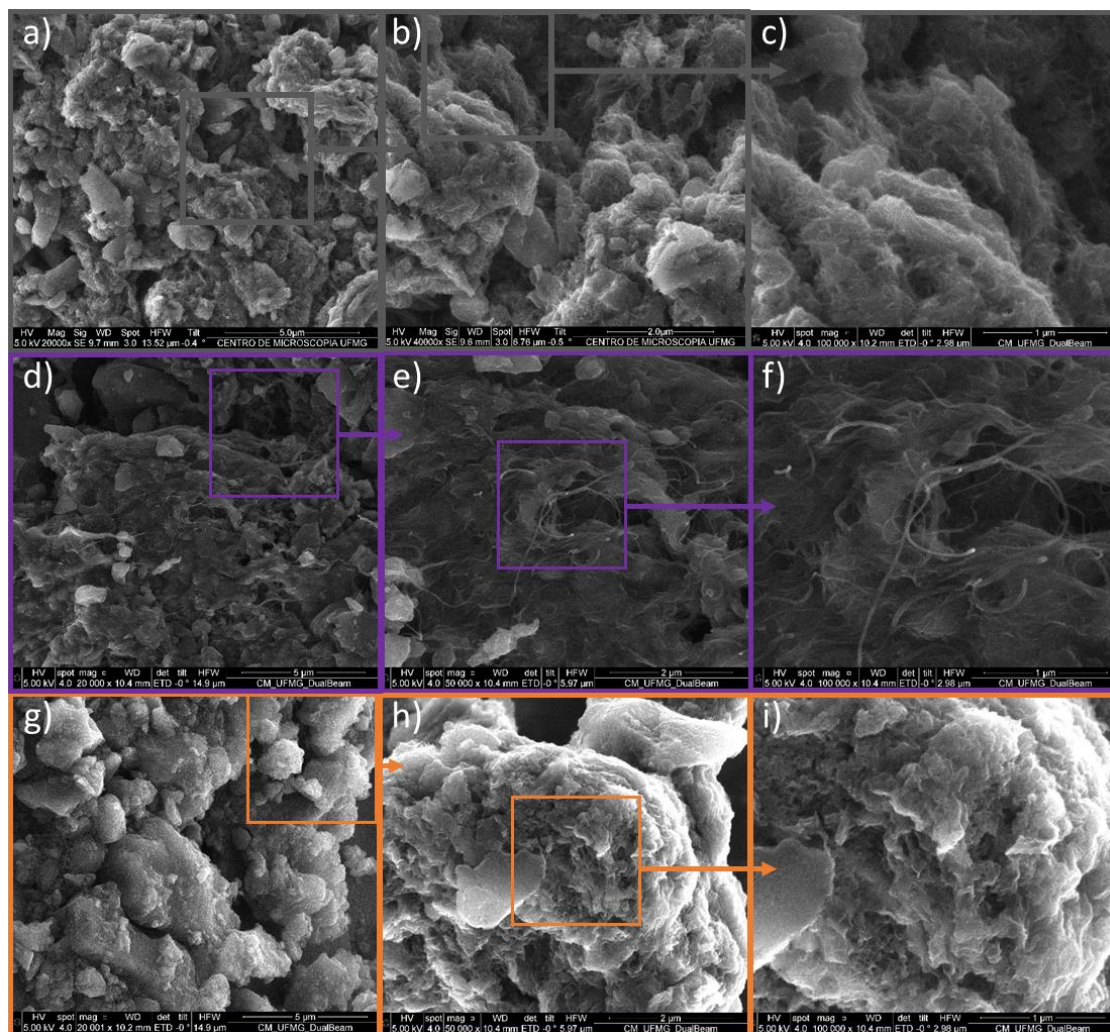


Figura 28 - Microscopias eletrônicas de varredura de (a - c) MEMW, (d - f) MEFW e (g - i) MERG nas escalas de 5 μm , 2 μm e 1 μm (imagens da esquerda para a direita, respectivamente).

A morfologia dos compósitos é bem heterogênea, com superfície “rugosa”, partículas sem formatos definidos e tamanhos irregulares. A falta de morfologia definida pode estar relacionada ao fato destes carbonos possuírem um sistema de poros pouco organizados [120,169], o que corrobora os resultados obtidos por DRX. Os compósitos contendo nanotubos de carbono mostram pequenas regiões com aglomeração de nanotubos, além de nanotubos isolados ou em pequenos feixes ao longo da matriz. De fato, os nanotubos estão recobertos pela matriz de carbono, o que sugere boa dispersão entre os

mesmos. O MERG apresenta uma superfície com morfologia ligeiramente “enrugada”, associada a presença de nanofolhas de grafeno.

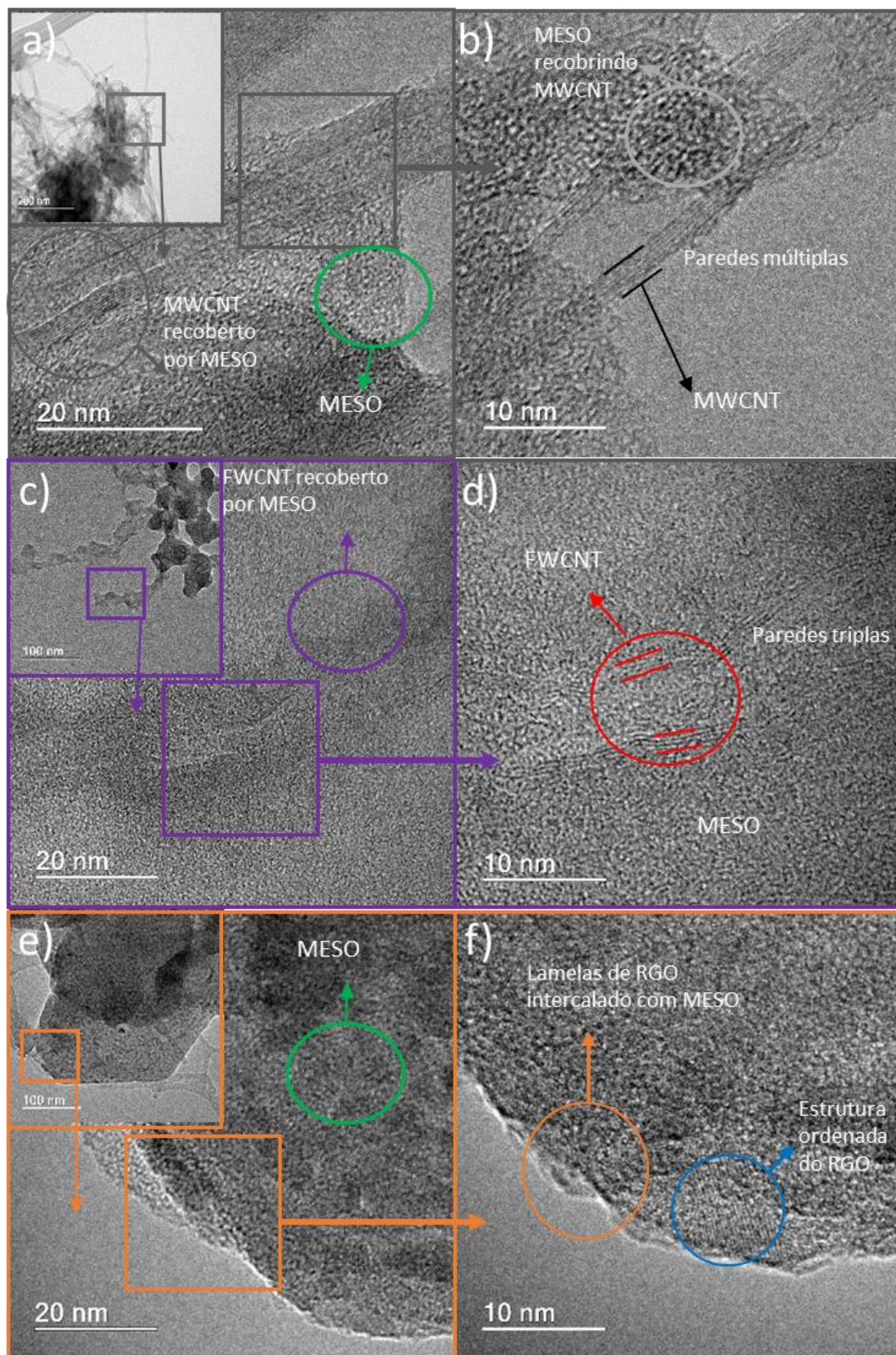


Figura 29 - Microscopias eletrônicas de transmissão de (a - b) MEMW, (c - d) MEFW, e (e - f) MERG.

Pelas imagens de MET pode-se verificar que os compósitos são materiais desordenados, uma vez que não se observa partículas de formato bem definido e com tamanhos uniformes e sim aglomerados dos materiais constituintes. O carbono mesoporoso apresenta uma morfologia “esponjosa” formada pelos diversos micro e mesoporos da sua estrutura. No MEMW pode-se observar pequenos aglomerados e nanotubos de carbono parcialmente recobertos por MESO. Já em MEFW os feixes de nanotubos em formato de “gavinhas” observados no FWCNT (Figura B1 no Anexo B) são desfeitos dando origem a uma estrutura com nanotubos dispersos e totalmente recobertos por MESO, sem a presença evidente de aglomerados de tubos. No caso de MERG se observa a presença de lamelas que podem ser descritas como folhas de grafeno intercaladas com a estrutura porosa de MESO, demonstrando o recobrimento das nanofolhas.

4.1.6. Resistividade dos Eletrodos Via 4 Pontas

Um supercapacitor apresenta diversos tipos de resistências associadas aos constituintes da célula, dentre elas, a resistência eletrônica dos eletrodos [3,12]. Com isso, a busca por materiais com boa condutividade é necessária, uma vez que essa propriedade acarreta uma diminuição na RSE do dispositivo final [9,16,26].

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas utilizando o método de quatro pontas, para a caracterização dos eletrodos empregando os diferentes materiais de carbono como massa ativa [132]. Na Tabela 8 são apresentados os valores das medidas de resistividade e condutividade elétrica dos eletrodos.

Tabela 8 - Medidas de Resistividade elétrica

Amostra	Resistividade (Ω cm)	Condutividade (S cm ⁻¹)
MWCNT	$(5,77 \pm 1,57) \times 10^{-2}$	$(1,73 \pm 0,51) \times 10^1$
FWCNT	$(2,68 \pm 0,36) \times 10^{-2}$	$(3,74 \pm 0,51) \times 10^1$
RGO	$(1,67 \pm 1,67) \times 10^1$	$(6,01 \pm 0,04) \times 10^{-2}$
MESO	$(1,66 \pm 0,01) \times 10^2$	$(7,10 \pm 0,11) \times 10^{-3}$
MEMW	$6,89 \pm 0,91$	$(1,45 \pm 0,19) \times 10^{-1}$
MEFW	$1,99 \pm 1,12$	$(5,00 \pm 0,31) \times 10^{-1}$
MERG	$(8,93 \pm 0,01) \times 10^1$	$(1,12 \pm 0,01) \times 10^{-2}$

Os resultados mostram que os nanotubos de carbono são os materiais que apresentaram os melhores valores de condutividade, com o FWCNT apresentando, aproximadamente, o dobro de condutividade do MWCNT (37,0 e 17,0 S cm⁻¹, respectivamente). Já o RGO apresentou condutividade de $6,0 \times 10^{-2}$ S cm⁻¹ que é um valor baixo em relação aos nanotubos de carbono, porem

justificado pelos grupos oxigenados que rompem parcialmente as ligações π conjugadas na estrutura, o que reduz a sua condutividade elétrica [158,159].

O MESO foi o material que apresentou a condutividade elétrica mais baixa ($7,0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). Tendo em vista que baixas condutividades podem acarretar valores altos de resistência e por consequência, eficiências energéticas baixas nos SCs [26,49,170], buscou-se aumentar a condutividade desse material com a síntese dos nanocompósito de carbono mesoporos com 30% dos nanomateriais estudados, que resultou em carbonos com condutividades elétricas mais altas. Deve-se destacar o MEFW que apresentou uma condutividade 83 vezes maior que a de MESO, seguido do MEMW (25 vezes maior) e do MERG (~2 vezes maior). Isso demonstra que os materiais sintetizados se mostram promissores para aplicação como eletrodos dos SCs.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPERCAPACITORES

A caracterização dos supercapacitores por ensaios galvanostáticos de carga e descarga em células completas é representativa para determinar propriedades como capacitância da célula, capacitância dos eletrodos, densidade de energia, densidade de potência, resistência em serie equivalente, eficiência coulombica e eficiência energética. Além da técnica apresentar as condições experimentais mais próximas das que os supercapacitores são submetidos em uma situação real [109].

4.2.1. Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga (CGCD)

Na Figura 30 são apresentadas as curvas galvanostáticas de carga e descarga para as células construídas com os diferentes materiais de carbono e o $[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ como eletrólito, submetidas a densidade de corrente de $0,10 \text{ A g}^{-1}$ e uma voltagem máxima de $3,2 \text{ V}$.

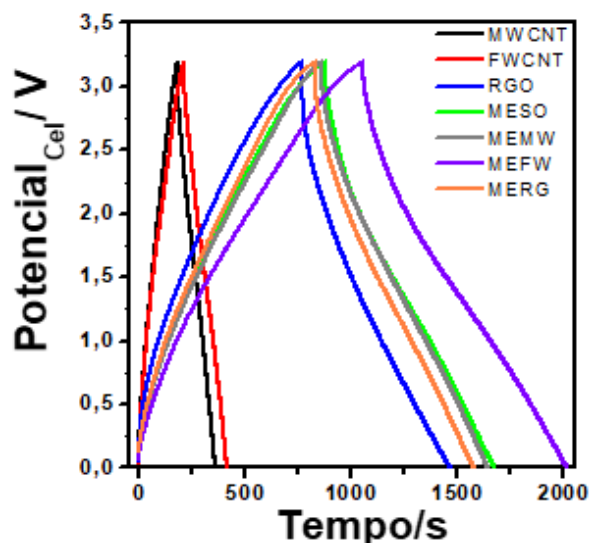


Figura 30 - Curvas galvanostáticas de carga/descarga para as células construídas com os diferentes materiais de carbono e $[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ operando a $0,10 \text{ A g}^{-1}$ e a $3,2 \text{ V}$ (20º ciclo).

A partir das curvas galvanostáticas, os parâmetros eletroquímicos foram calculados e resumidos na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos para os diferentes materiais de carbono estudados na densidade de corrente de 0,10 A.g⁻¹ e tensão de 3,2 V

Material Carbonáceo	C _{célula} (F g ⁻¹)	E _{específica} (Wh kg ⁻¹)	P _{específica} (W kg ⁻¹)	RSE (Ω)
MWCNT	5,4	7,2	145,1	27,9
FWCNT	6,1	8,5	150,3	7,6
RGO	16,5	22,7	116,9	14,6
MESO	21,5	29,0	130,2	20,9
MEMW	21,4	29,2	133,8	9,3
MEFW	25,9	35,3	129,9	15,5
MERG	20,5	26,9	129,7	34,2

As células construídas a partir dos nanotubos de carbono e o RGO apresentaram os menores valores de capacitâncias e densidades de energia ($E = 1/2 CV^2$), tendo em vista que esses materiais possuem as menores áreas superficiais específicas dentre os carbonos estudados. O FWCNT possui área BET (S_{BET} igual a 402 m²g⁻¹) e volume total de poros (V_T) de 0,59 cm³g⁻¹, maiores que os valores apresentados pelo MWCNT ($S_{BET} = 343$ m²g⁻¹ e $V_T = 0,49$ cm³g⁻¹) e área superficial específica equivalente à do RGO ($S_{BET} = 400$ m²g⁻¹, mas com volume médio de poros menor ($V_T = 0,69$ cm³g⁻¹)). Com isso, as capacitâncias e densidades de energia e potência das células com os dois nanotubos de carbono são semelhantes (6,1 Fg⁻¹, 8,5 Wh kg⁻¹ e 150,3 W kg⁻¹ para FWCNT e 5,4 Fg⁻¹, 7,2 Wh kg⁻¹ e 145,1 W kg⁻¹ para MWCNT). A célula construída a partir de MWCNT apresenta a maior resistência em serie equivalente (27,96 Ω) em relação ao FWCNT (7,6 Ω). Tal resultado pode estar relacionado à maior resistência à difusão dos portadores de carga numa estrutura mais emaranhada, com poros mais tortuosos.

Dentre os materiais de partida (nanotubos, RGO e MESO), o carbono mesoporoso foi o que apresentou os melhores resultados de capacitância e densidade de energia na construção de células completas. Isso é consequência dos altos valores de S_{BET} e $D_{médio}$ (1497 m² g⁻¹ e 2,37 nm, respectivamente) que garantem altos valores de $C_{célula}$ e $E_{específica}$ (21,5 F.g⁻¹ e 29,0 Wh.kg⁻¹, respectivamente), mesmo apresentando consideráveis valores de resistência (20,9 Ω), que estão relacionados ao conteúdo de microporos presentes na estrutura e na sua baixa condutividade elétrica ($7,0 \times 10^{-3}$ S cm⁻¹). Como descrito anteriormente, as boas propriedades texturais e a busca por melhorar suas propriedades elétricas foram determinantes na escolha de MESO como matriz dos compósitos sintetizados.

Os compósitos gerados pela inserção de nanotubos de carbono ao MESO resultaram em materiais com menores valores de S_{BET} e $D_{médio}$ (1048 $m^2 g^{-1}$ e 1,80 nm, para MEMW e 976 $m^2 g^{-1}$ e 1,92 nm para MEFW), devido a combinação de um material com uma alta S_{BET} e outros com áreas mais baixa, além de uma maior extensão de microporos (36 % e 41 % para MEMW e MEFW, respectivamente) que pode ser justificado pela entrada de nanotubos nos mesoporos de MESO causando o colapso da estrutura e conseqüentemente a diminuição do percentual desses poros. No entanto, os resultados obtidos para a célula construída a partir de MEMW apresenta valores de $C_{célula}$, $E_{específica}$ e $P_{específica}$ (21,4 $F.g^{-1}$, 29,2 $Wh.kg^{-1}$ e 133,8 $W.kg^{-1}$, respectivamente) similares aos encontrados para o dispositivo construído com MESO (21,5 $F.g^{-1}$, 29,0 $Wh.kg^{-1}$ e 130,2 $W.kg^{-1}$, respectivamente), mas com uma diminuição significativa na RSE (54 %). No caso da célula construída com MEFW os resultados de capacitância e energia são ainda maiores e o de potência similar aos apresentados pelo MESO ($C_{célula}$: 25,9 $F.g^{-1}$, $E_{específica}$: 35,3 $Wh.kg^{-1}$ e 129,9 $W.kg^{-1}$) e há uma redução de 26% na RSE. Isso demonstra que os maiores valores de condutividade elétrica de MEMW (0,15 $S cm^{-1}$) e MEFW (0,50 $S cm^{-1}$) em relação ao MESO (0,0071 $S cm^{-1}$) ocasionam o desenvolvimento de SCs com menores RSE, que refletem em um desempenho análogo ao de MESO para MEMW e melhor para MEFW, mesmo os compósitos apresentando propriedade texturais inferiores às do MESO.

Já MERG foi o compósito que apresentou a menor área superficial específica (967 $m^2 g^{-1}$), mas com menor teor de microporos (35%) e maior diâmetro médio de poros (2,51 nm) dentre todos os materiais estudados. Em contra partida, suas propriedades eletroquímicas como capacitância ($C_{célula}$: 20,5 $F.g^{-1}$), densidades de energia ($E_{específica}$: 26,9 $Wh.kg^{-1}$) e potência (129,7 $W.kg^{-1}$) são inferiores às apresentadas por MESO. Nesse compósito era esperado que a matriz funcionasse como espaçadores entre as folhas de grafeno, entretanto pode ter ocorrido o encapsulamento de MESO pelas nanofolhas devido a interações não covalentes, como van der Waals e interação $\pi - \pi$ entre folhas RGO [171], que pode causar a diminuição da área disponível para formação da dupla camada elétrica. Além disso, esse foi o compósito que apresentou menor valor de condutividade elétrica e o maior valor de RSE (34,4 Ω). Isso pode justificar as propriedades obtidas para a célula construída com esse compósito.

Os resultados obtidos demonstram a vantagem da inserção de nanocargas na matriz mesoporosa, principalmente CNTs, que possibilitam a obtenção de materiais de eletrodo com maior condutividade elétrica. Resultando em SCs com propriedades eletroquímicas semelhantes e/ou melhores que as daqueles construídos com seus constituintes separados. Além de altos valores de densidade de energia, entre 26,9 e 35,3 $Wh kg^{-1}$, que são comparáveis à de uma bateria de hidreto de níquel-metal usada em um veículo híbrido [129].

Na maioria dos trabalhos publicados sobre supercapacitores, as células são avaliadas numa configuração de dois eletrodos, em que se faz uma análise da evolução da voltagem da célula ao longo dos ciclos. Neste trabalho foram feitas medidas que permitiram o registro da variação dos potenciais dos eletrodos (versus Ag/Ag^+) em função do tempo, ao mesmo tempo em que a diferença de potencial entre esses eletrodos fornece a voltagem da célula. Com isso, obtêm-se informações mais completas a respeito dos dispositivos estudados. Na Figura 31 são apresentadas as curvas galvanostáticas para as células construídas com os diferentes nanocompósitos e o carbono mesoporoso usando o EMIBF_4 como eletrólito (densidade de corrente de $0,10 \text{ A g}^{-1}$ e uma voltagem de $3,2 \text{ V}$).

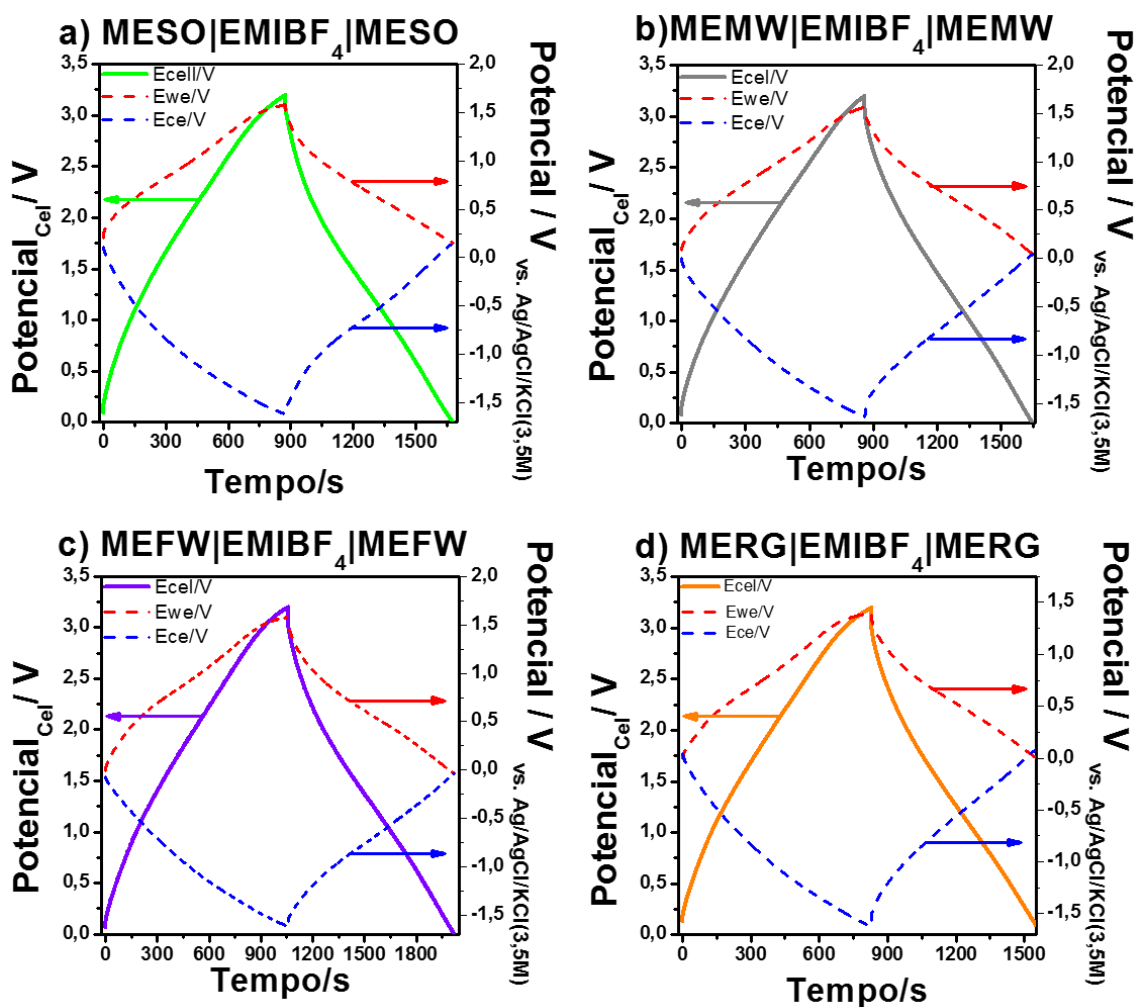


Figura 31 -Curvas galvanostáticas em 2-3 eletrodos para as células baseados em a) MESO, b) MEMW, c) MEFW e d) MERG com EMIBF_4 como eletrólitos.

Pelos perfis das curvas que representam a evolução da voltagem das células, poderíamos considerar que o mecanismo de armazenamento dos quatro capacitores ocorre de forma simétrica, devido ao aspecto triangular das mesmas. No entanto, a diferença de potencial em relação ao potencial de circuito aberto e o potencial máximo de cada eletrodo (ΔE^+ e ΔE^-) e a capacitância dos eletrodos positivo e negativo apresentam variações significativas, que não são

esperadas em uma célula simétrica [3]. Embora os eletrodos (em suas respectivas células) tenham sido produzidos com os mesmos materiais e massas, a formação da dupla camada elétrica não ocorre de modo simétrico, como pode ser visto na Tabela 10. Nessa tabela, pode-se observar as diferenças nas variações de potencial e nas capacitâncias dos eletrodos.

Tabela 10 - Dados das células obtidos a partir da técnica 2-3 eletrodos

Material Carbonáceo	$\Delta E_{\text{Positivo}}$ (V)	$\Delta E_{\text{Negativo}}$ (V)	C_{Positivo} (F.g ⁻¹)	C_{Negativo} (F.g ⁻¹)
MESO	1,3	-1,9	92,1	79,9
MEMW	1,5	-1,7	91,1	80,9
MEFW	1,7	-1,5	99,8	107,2
MERG	1,4	-1,8	87,1	74,6

Essas assimetrias observadas em supercapacitores simétricos podem ser causadas por processos pseudofaradáicos ocorrendo em potenciais específicos em um dos eletrodos [3]. Porém, pela observação das curvas não se percebe variações significativas nos perfis triangulares das mesmas, o que nos permite rejeitar essa suposição.

Outro fator que pode justificar os resultados obtidos é a do impedimento espacial, em que os íons do eletrólito não acessam os poros dos eletrodos devido à incompatibilidade de tamanho, uma vez que o tamanho dos poros do material carbonáceo pode dificultar o acesso dos íons do eletrólito [21,33,50,54]. No entanto, essa proposição pode ser descartada, tendo em vista que o [EMI][BF₄] apresenta cátions com $d_{\text{EMI}^+} \approx 1,5$ nm e ânions com $d_{\text{BF}_4^-} \approx 0,4$ nm que deveriam se adequar às cavidades da estrutura do carbono mesoporoso e seus compostos [148,172–174].

Outra hipótese é a que leva em consideração o preenchimento inicial dos poros dos materiais de carbono pela adsorção dos íons do eletrólito antes da aplicação da tensão. Com isso há a formação de uma dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito. Quando se aplica uma diferença de potencial, através de uma fonte externa, ocorre um reajuste na estrutura dessa dupla camada que possibilita um acúmulo maior de carga. Na literatura são descritas três formas em que esse reajuste pode ocorrer, Figura 32 [9,27,175,176]:

- 1) adsorção do contra-íon: ocorre a inserção e adsorção de novos íons com carga oposta ao sinal do potencial do eletrodo;
- 2) troca iônica: ocorre a substituição dos íons já adsorvidos (com carga de mesmo sinal em relação ao potencial do eletrodo) por outros com carga oposta; e
- 3) dessorção do co-íon: íons com cargas de mesmo sinal em relação ao potencial do eletrodo são repelidos e dessorvidos.

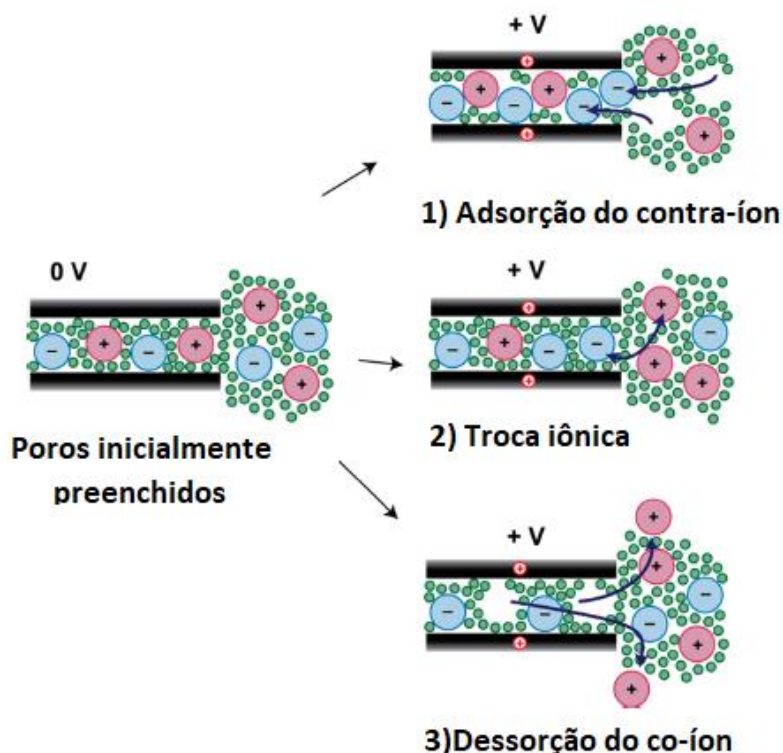


Figure 32 - Representação esquemática dos possíveis mecanismos de inserção iônica na estrutura porosa dos materiais de carbono. Adaptada [175] .

Analisando o comportamento dos eletrodos, nota-se que para as células contendo MESO, MEMW e MERG a capacitância do eletrodo positivo é maior que a do negativo. Isso pode ser justificado pelo fato desses materiais apresentarem os maiores percentuais de grupos funcionais em suas estruturas. Com isso, os ânions $[BF_4]^-$ que apresentam um átomo extremamente eletronegativo, o flúor, são capazes de interagir por ligações de hidrogênio com os grupos $-OH$ ou $-COOH$ existentes na superfície, formando interações mais intensas que as apresentadas pelo $[EMI]^+$ na interface eletrodo/eletrólito [27,175]. Com isso, o mecanismo de adsorção do contra-íon no eletrodo positivo é facilitado e em contrapartida a entrada dos cátions pelo mecanismo de troca iônica no eletrodo negativo é dificultada [27,175]. Em contra partida na célula construída a partir de MEFW o eletrodo limitante (que possui menor capacitância) é o positivo. O cátion $[EMI]^+$ possui um anel aromático planar capaz de se acomodar mais facilmente sobre a estrutura sp^2 dos nanotubos através de interações do tipo empilhamento $\pi-\pi$. Pode-se inferir que isso faz com que o mecanismo de adsorção do contra-íon favoreça a entrada do $[EMI]^+$ no eletrodo negativo e dificulte o mecanismo de dessorção de co-íons no eletrodo positivo [27,175].

Deste modo, embora essas células sejam classificadas como simétricas, por serem formadas pelo mesmo material nos eletrodos positivo e negativo (e mesma massa), os dados obtidos pela técnica 2-3 permitem constatar que existe uma assimetria na formação da dupla camada elétrica. Com base nesses dados,

buscou-se a construção de uma célula assimétrica com os materiais que apresentaram os melhores comportamentos nos eletrodos positivo (MEMW) e negativo (MEFW). Os dados obtidos para a célula assimétrica (MEFW | [EMI][BF₄] | MEMW) serão discutidos e comparados nas próximas seções, juntamente com as células simétricas construídas a partir dos compósitos e MESO.

4.2.2. Desempenho dos supercapacitores em diferentes densidades de corrente

Os supercapacitores, em situações reais, ainda precisam apresentar desempenho satisfatório em altas densidades de corrente. Portanto, é importante avaliar a resposta dos dispositivos em diferentes densidades de corrente. Na Figura 33 são apresentados os valores de a) Capacitância específica (da célula), b) Resistência em serie equivalente, c) densidades de energia e potência (via Diagrama de Ragone) e d) Eficiência energética nas densidades de 0,10 – 0,25 – 0,50 e 0,75 A g⁻¹ para as células (simétricas e assimétrica) estudadas. Deve-se destacar que todos os capacitores desenvolvidos apresentaram eficiências coulômbicas (ϵ) superiores a 95% nas densidades de corrente avaliadas, com exceção dos dispositivos simétricos preparados com o RGO e compósitos na densidade de corrente de 0,1A/g, cujos valores de ϵ ficaram em torno de 91%. A construção do supercapacitor assimétrico originou ganhos em relação à ϵ , uma vez que mesmo a 0,1 A/g essa célula já apresentou eficiência coulômbica de 95%.

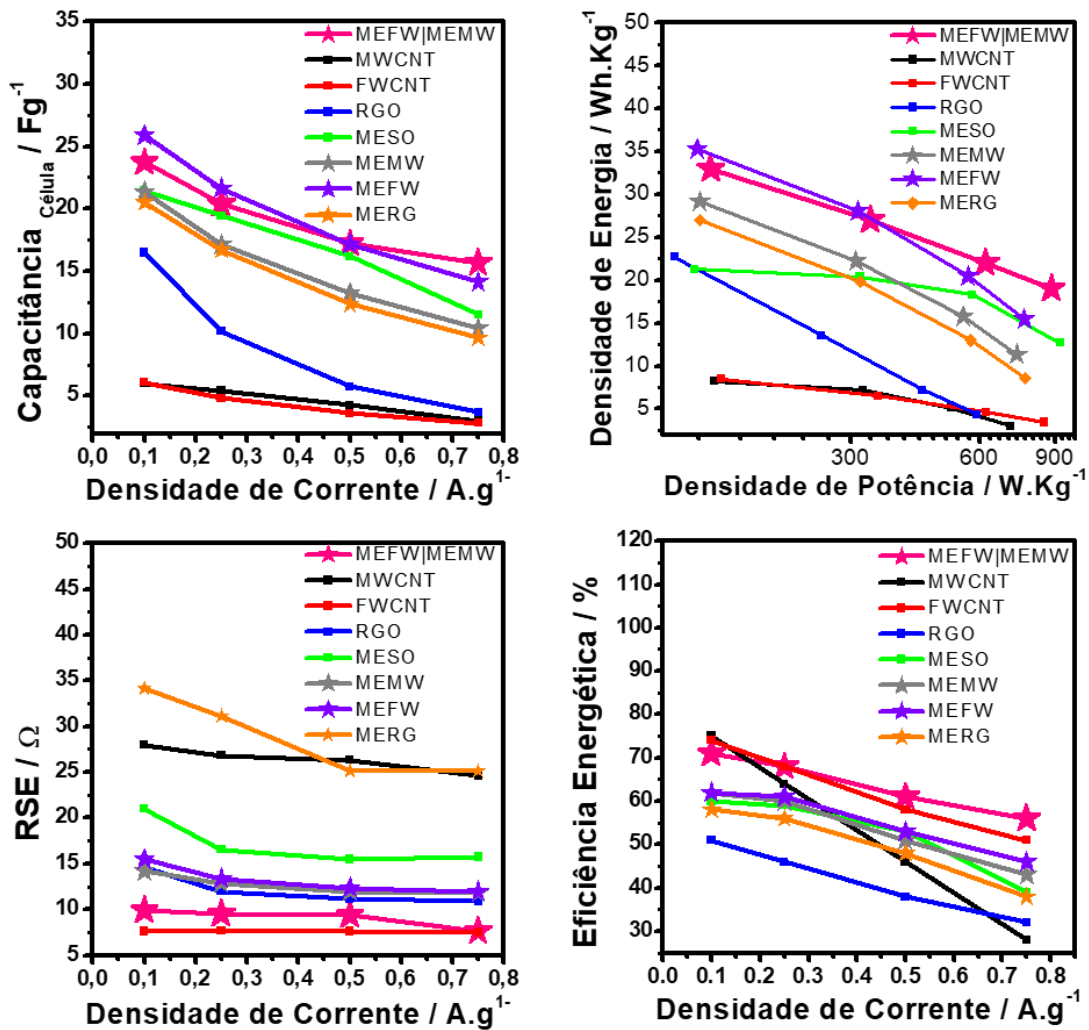


Figura 33 - Desempenho dos supercapacitores construídos com os diferentes materiais de carbono em diferentes densidades de corrente: valores de a) Capacitância específica (da célula), b) Resistência em serie equivalente, c) densidades de energia e potência (via Diagrama de Ragone) e d) Eficiência energética nas densidades de 0,10 – 0,25 – 0,50 e 0,75 A.g⁻¹ para as células (simétricas e assimétrica) estudadas.

Um supercapacitor eficiente deve ser capaz de manter ao máximo seus valores de capacitância e densidade de energia mesmo em altas densidades de corrente. E essa capacidade de retenção, conhecida como “taxa de capacidade” (ou do inglês *rate capability*), tem influência da resistência total do sistema, uma vez que parte da energia fornecida à célula durante a carga é “gasta” para vencer a resistência ao movimento dos íons em poros pequenos e através do separador, além da resistência eletrônica dos eletrodos. Em altas densidades de corrente, o processo de carga ocorre de forma muito rápida e a difusão dos íons no material do eletrodo ocorre apenas nos poros mais acessíveis. Isso tem influência na formação da dupla camada elétrica e faz com que o dispositivo apresente um menor valor de capacitância em comparação com aqueles obtidos em densidades de corrente menores, em que há tempo para o “preenchimento” dos poros menores [7,9,16,26]. Como a densidade de energia é diretamente

proporcional à capacitância ($E = \frac{1}{2} CV^2$), pois a tensão é constante, também se observará redução nessa propriedade.

Analisando os dados obtidos para os SC simétricos pode-se perceber que a célula produzida a partir de MEFW apresentou os melhores valores de capacitância e energia em baixas densidades de corrente, mas com valores de RSE medianos em relação aos outros materiais de carbono estudados. Esse material apresentou uma retenção de capacitância de 55 % e de energia de 44%. Para a célula preparada com MEMW, observou-se uma retenção de capacitância de 49% e de densidade de energia de 39%. Já a combinação desses dois materiais em uma célula assimétrica produziu um SC com a melhor *rate capability*, inclusive, melhor que as apresentadas pelos CNTs que possuem uma estrutura essencialmente mesoporosa, que conseqüentemente facilita a difusão dos íons do eletrólito. Quando há o aumento na densidade de corrente do sistema (de 0,10A/g para 0,75A/g) a célula contendo o MEFW|MEMW apresenta uma perda na capacitância de apenas 34% e de densidade de energia de 42%, que estão relacionados aos baixos valores de RSE, que são comparáveis aos apresentados pela célula produzida com FWCNT. Isso demonstra que a construção de sistemas assimétricos (materiais diferentes em cada eletrodo) é uma estratégia significativa para melhoria de desempenho dos SCs.

Em todas as células, há diminuição da RSE com o aumento da densidade de corrente. Em altas densidades de corrente os processos difusionais ocorrem preferencialmente nos mesoporos dos materiais, uma vez que esses poros são mais acessíveis. Já os microporos são melhor preenchidos quando as células são carregadas mais lentamente, em baixas densidades de corrente, o que torna o processo mais resistivo. Como a densidade de potência é inversamente proporcional a resistência, já que a tensão é constante ($P = V^2 / 4 RSE$), pode-se perceber que com a elevação da corrente do sistema ocorre o aumento dos valores de potência. Logo, considerando a influência da resistência, podemos considerar que a ordem dos materiais em relação aos seus valores de densidades de potência como sendo: RGO < MERG < MWCNT < MEMW < MEFW < MESO < MEFW|MEMW < FWCNT.

Outra propriedade importante no estudo de supercapacitores é a eficiência energética (EE), que traz informações sobre o “custo” envolvido no armazenamento de energia em um dispositivo eletroquímico [144,177], Figura 4-9. As maiores reduções de eficiência energética com o aumento da densidade de corrente ocorrem nas células contendo RGO, MWCNT, MERG e MESO, que são os sistemas que contêm os valores de RSE mais altos. A célula mais resistiva construída com o MERG apresenta uma diminuição de EE de 58 para 38%, à medida que a densidade de corrente aumenta de 0,10 a 0,75 A g⁻¹. Essa diminuição na EE mostra que os processos difusionais são incompatíveis com demanda de energia, uma vez que a maior parte da energia fornecida ao sistema é gasto para vencer as resistências internas do dispositivo. Em contrapartida,

as células simétricas e assimétricas produzidas a partir dos outros dois nanocompósitos além de apresentar os mais altos de valores EE (entre 43 e 70%) apresentam capacidade de retenção acima de 70%. Demonstrando mais uma vez o quão promissores esses materiais são para uso como material ativo em eletrodos de supercapacitores.

Na Figura 34 comparou-se os resultados das células (simétricas e assimétrica) construídas a partir dos compósitos, operando a 3,5 V e 0,1 A g⁻¹, com alguns dados relatados na literatura. Para isso, utilizamos um diagrama de Ragone, em que se correlaciona as densidades de energia e densidades de potência de alguns supercapacitores construídos com diferentes compósitos como material ativo e o EMIBF₄ como eletrólito [116,178–180].

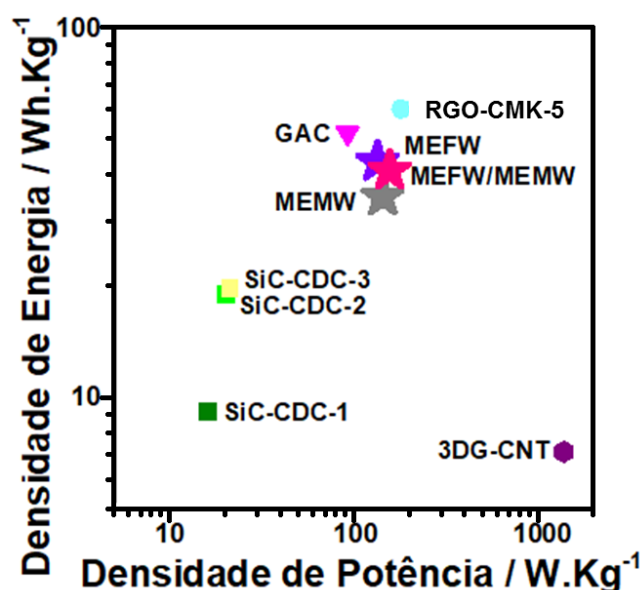


Figura 34 - Diagrama de Ragone comparando os melhores SCs produzidos neste estudos operando a 3,5 V e 0,1 A g⁻¹ com células simétricas reportadas na literatura com os seguintes materiais ativos e condições operacionais: GAC: nanocompósito de oxido de grafeno reduzido e carvão ativado a 0,1 A g⁻¹ e 4,0 V [178], SiC-CDC: nanocompósito de carbono derivado de carbeto de silício produzidos a diferentes temperaturas a 0,1 A g⁻¹ e 3,0 V [179], 3DGCNT: nanocompósito de grafeno 3D e nanotubos de carbono a 1,0 A g⁻¹ e 3,2 V [180], RGO-CMK-5: nanocompósito de oxido de grafeno reduzido e carbono mesoporoso a 0,2 A g⁻¹ e 3,5 V [116].

As células construídas a partir dos nanocompósitos sintetizados neste trabalho apresentam um excelente desempenho. O estudo apresentado, demonstra que a adição de 30% de nanocargas à matriz mesoporosa foi eficaz na obtenção de materiais compósitos com altos valores de condutividade elétrica e boas propriedade texturais, em comparação a MESO. Desenvolveu-se EDLCs com desempenho superior em diferentes densidades de corrente, uma vez que a polarização dos eletrodos e a difusão dos íons do eletrólito pelos poros é facilitada. As células simétricas construídas a partir desses materiais compósitos e, principalmente, a assimétrica construída pela combinação de dois dos compósitos, apresentam elevados valores de capacitância, densidade de

energia e densidade de potências, em comparação aos materiais carbonáceos analisados no estudo. Considerando dados da literatura, as células construídas neste trabalho apresentaram desempenho equivalente aos das células construídas a partir de um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e carvão ativado (GAC) a $0,1 \text{ A g}^{-1}$ e $4,0 \text{ V}$ [178] e de um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e carbono mesoporoso ordenado (RGO-CMK-5) a $0,2 \text{ A g}^{-1}$ e $3,5 \text{ V}$ (tendo em vista que a voltagem de trabalho deste último é maior que a utilizada neste estudo)[116]. Já para os demais nanocompósitos apresentados na Figura 4-9, observa-se um desempenho superior das células desenvolvidas no presente estudo [116,178–180]. Isso demonstra que os nanocompósitos produzidos foram eficientes no desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho.

5. Estudo e caracterização de eletrodos compósito tipo “*Buckypaper*” para aplicação em supercapacitores redox

Neste capítulo será estudado o comportamento eletroquímico de uma meia célula constituída por um eletrodo compósito tipo “*buckypaper*” formado por redes de nanotubos de carbono de poucas paredes (FWCNT) e nanofibrilas de celulose (CNF), denominado BP/CNT@CNF e eletrólitos aquosos preparados com diferentes aditivos redox para aplicação em supercapacitores redox. Para a interpretação dos dados eletroquímicos, as propriedades morfológicas, térmicas, elétricas, mecânica e texturais do *buckypaper* BP/CNT@CNF serão avaliadas e comparadas com aquelas de um *buckypaper* produzido sem as nanofibrilas de celulose (BP/CNT). Os “*buckypapers*” foram produzidos no Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno – CTNano da UFMG.

5.1. Caracterização Físico-química dos *Buckypapers* BP/CNT e BP/CNT@CNF

Os *buckypapers* com e sem celulose foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria, medidas de adsorção/dessorção de N₂, ângulo de contato, espectroscopia Raman, resistividade pelo método de quatro pontas e ensaios de tração. Buscou-se avaliar a influência das nanofibrilas de celulose nas propriedades físico-químicas do compósito gerado e como essas diferenças podem influir no seu desempenho como eletrodo de capacitores redox.

Na Figura 35 a é apresentada a fotografia do filme compósito BP/CNT@CNF autossustentado e na Figura 5-1 b, é demonstrada a excelente moldabilidade e flexibilidade apresentadas pela folha de BP/CNT@CNF.

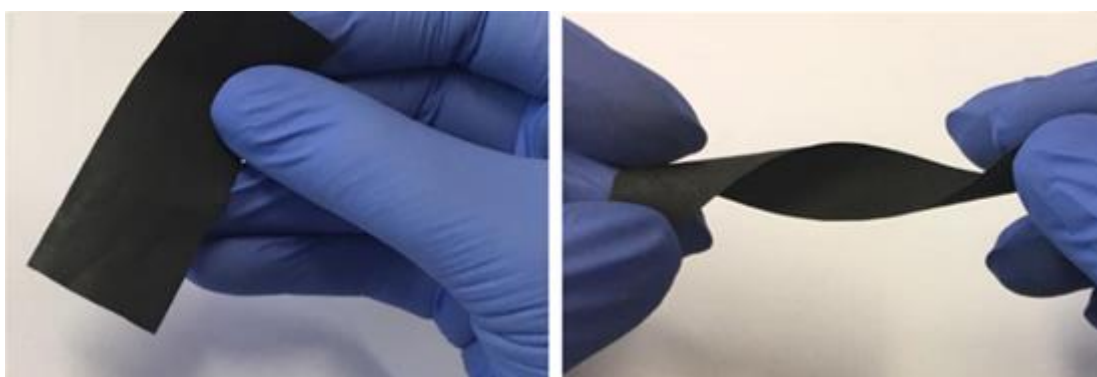


Figura 35 - Fotografias do *buckypaper* compósito BP/CNT@CNF.

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica das amostras dos *buckypapers* foi realizada através da obtenção de imagens de MEV que estão apresentadas na Figura 36:

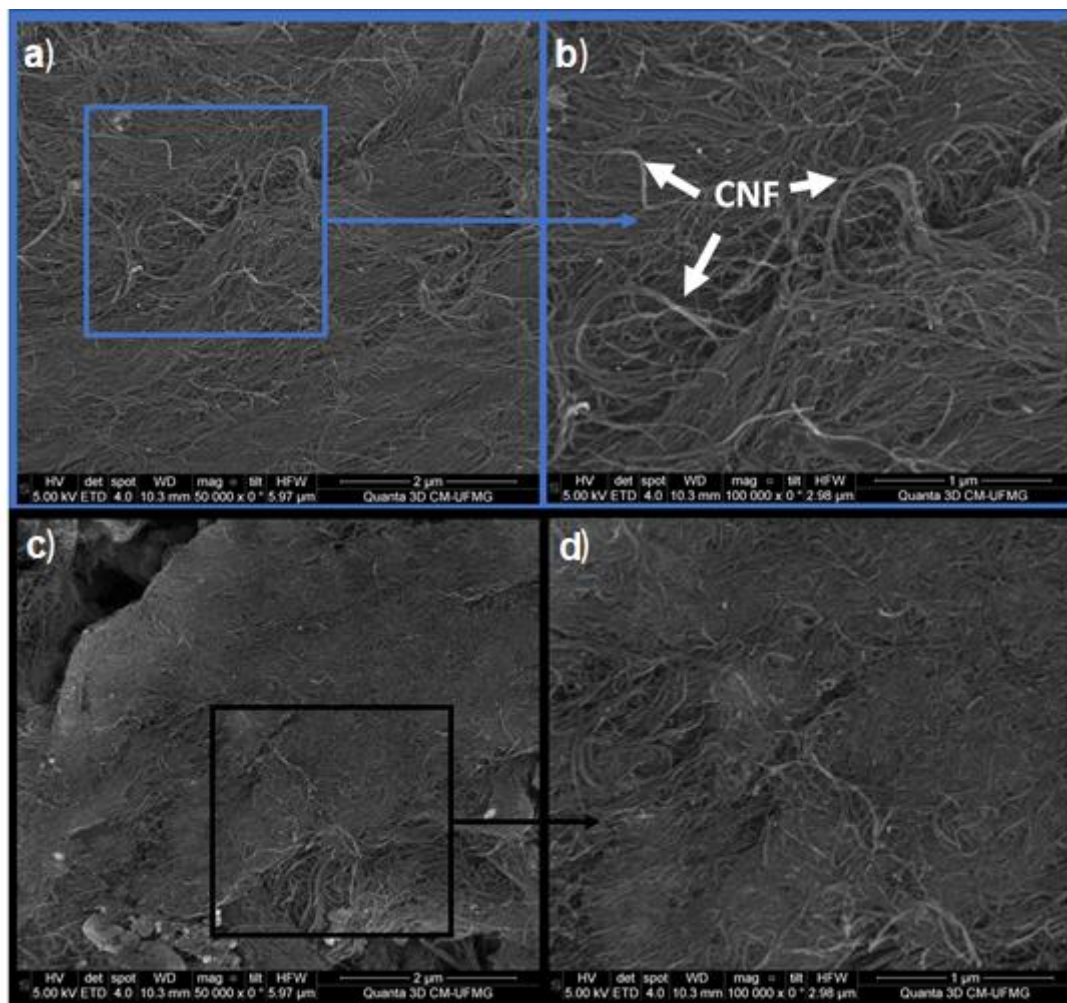


Figura 36 - Imagens de MEV dos *buckypapers* a - b) BP / CNT @ CNF e c - d) BP / CNT.

Observa-se que as imagens do BP / CNT @ CNF, Figura 36 a e b, e do BP / CNT, Figura 36 c e d, são muito semelhantes e não é fácil distinguir entre as nanofibrilas de CNF e os feixes de CNT nos compósitos. Para ambos os *buckypapers*, pode-se observar uma rede de estruturas emaranhadas. Segundo as informações fornecidas pelos fabricantes, o diâmetro das nanofibrilas está entre 20 e 50 nm e dos CNT entre 3 a 8 nm podemos distinguir alguns nanofios e perceber a grande homogeneidade em escala microscópica para ambos os materiais.

5.1.2. Ângulo de Contato

O ângulo de contato de um líquido, como a água, sobre a superfície sólida de um material traz importantes informações a respeito da molhabilidade desse material, permitindo analisar a hidrofília relativa da superfície [181]. Na Figura 37, são apresentadas fotográficas de gotas de água e os valores dos ângulos de contato dessas gotas com a superfície dos *buckypapers* estudados.

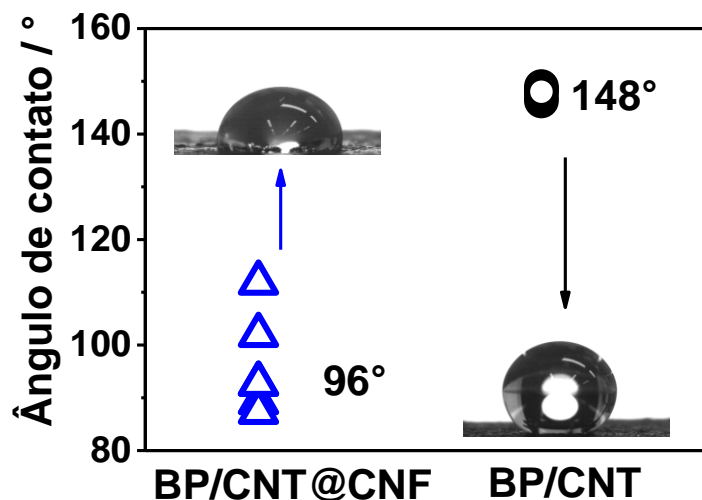


Figura 37 - Fotográficas de gotas de água e os valores dos ângulos de contato dessas gotas com a superfície dos *buckypapers* estudados.

Analisando a Figura 37, pode-se observar valores médios de ângulo de contato de 148° e 96° para BP/CNT e BP/CNT@CNF, respectivamente. Por esses dados constata-se que a presença das CNFs no compósito acarreta a diminuição no ângulo de contato em consequência da sua maior molhabilidade. A maior molhabilidade do compósito é uma característica muito desejada para eletrodos de SC, pois melhora a difusão do eletrólito no eletrodo, diminuindo a resistência da célula.

5.1.3. Análise Termogravimétrica

As medidas termogravimétricas permitem a avaliação da composição e a estabilidade térmica dos *buckypapers*. A Figura 38 apresenta as curvas TG e DTG para os dois compósitos estudados.

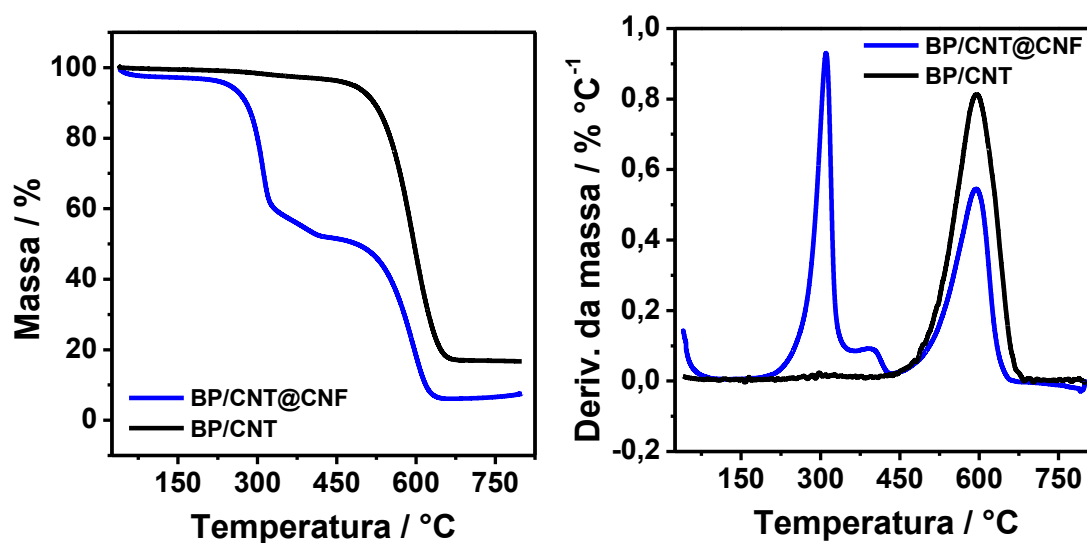


Figura 38 - Curvas TGA e DTG dos *buckypapers* preparados com (BP/CNT@CNF) e sem (BP/CNT) nanofibrilas de celulose.

O *buckypaper* BP / CNT, se apresenta como um material estável com uma única etapa de degradação começando em torno de 430 ° C, correspondente à degradação dos CNTs. As perdas de massa anteriores a esta temperatura totalizam 3% e podem estar relacionadas à eliminação de água fisiosorvida e à eliminação de resíduos de degradação do etileno glicol empregado na síntese. No caso do *buckypaper* BP / CNT @ CNF, existem dois eventos principais. A degradação dos CNT e CNF ocorrem em faixas de temperatura distintas: a da CNF ocorre de 190 a 440 ° C e do CNT ocorre na faixa de 430 a 700 ° C, resultando em uma perda de massa de 49%, que está de acordo com a composição da dispersão de CNT e CNF (1:1) empregada na produção do compósito.

5.1.4. Espectroscópicos Raman

As medidas de espectroscopia Raman são interessantes porque permitem inferir sobre a integridade dos CNTs após a formação do compósito. Deseja-se que os nanotubos de carbono sofram alterações estruturais mínimas para que não ocorram perdas significativas em propriedades como condutividade que é extremamente importante para o desempenho eletroquímico das células construídas com esse nanomaterial. Os espectros Raman dos *buckypapers* são apresentados na Figura 39.

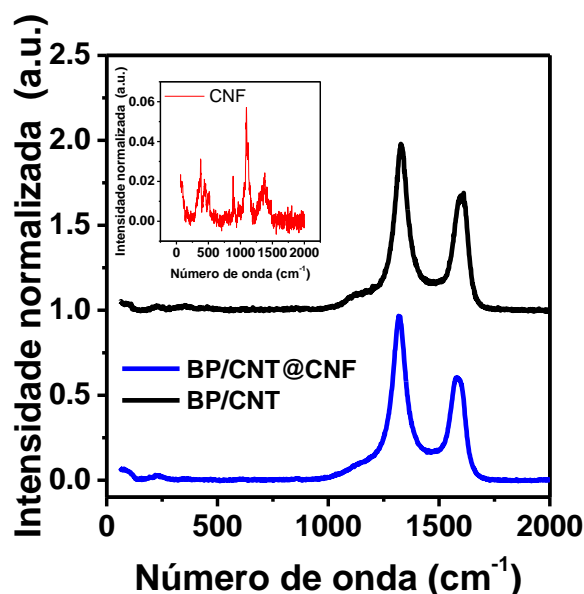


Figura 39 - Espectros Raman dos *buckypapers* estudados.

Os espectros Raman apresentam duas regiões a serem destacadas: a banda D, entre 1200 e 1400 cm^{-1} , que representa o pico de desordem dos CNTs e a banda G, entre 1500 e 1660 cm^{-1} , correlacionada com os domínios grafíticos dos CNTs [182,183]. É importante destacar que a intensidade do espalhamento Raman das CNF é negligenciável em comparação à dos CNTs. Assim,

alterações estruturais na superfície dos CNTs podem ser detectadas pela razão entre as intensidades das bandas G e D (I_G/I_D) que corresponde a 0,71 e 0,62 para o BP/CNT e BP/CNT@CNF, respectivamente. Considerando esses resultados, a preparação do *buckypaper* contendo CNF teve um impacto negativo na superfície dos CNTs devido a diminuição em seus domínios grafíticos. No entanto, esse impacto é pequeno quando comparado com o processo agressivo de oxidação ácida, por exemplo, que causa maiores alterações nos valores de I_G/I_D [183,184].

5.1.5. Resistividade dos Eletrodos Via Método de 4 Pontas

Na Figura 40 é apresentado o gráfico de potencial *versus* corrente obtido através das medidas de resistividade elétrica utilizando o método de quatro pontas.

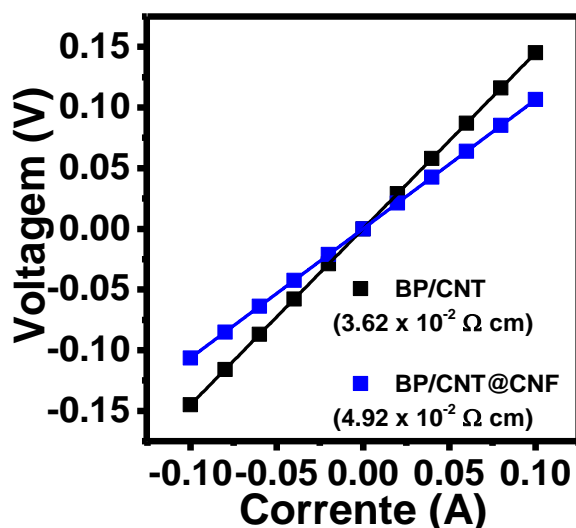


Figura 40 - Gráfico de potencial vs. corrente obtido pelas medidas de resistividade a corrente contínua.

Os resultados demonstram que a resistividade do *buckypaper* aumenta de $3,62 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ (BP/CNT) para $4,92 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ (BP/CNT@CNF) com a adição de CNF. Isso está de acordo com as conclusões estabelecidas pela análise de Raman. No entanto, essa variação não excede uma ordem de magnitude e o compósito estudado ainda é adequado para ser utilizado como eletrodo de supercapacitores, uma vez que valores de resistividade de 0,13 e $3,63 \Omega \text{ cm}$ foram obtidos para eletrodos contendo CNT e CA, respectivamente, preparados de maneira convencional com utilização de ligante [109].

5.1.6. Ensaios Mecânicos

A comparação entre as propriedades mecânicas do BP/CNT@CNF e do BP/CNT é muito importante uma vez que esses *buckypapers* podem ser utilizados como eletrodos flexíveis de supercapacitores. Na Figura 41 são apresentadas curvas de tensão versus deformação para os dois materiais.

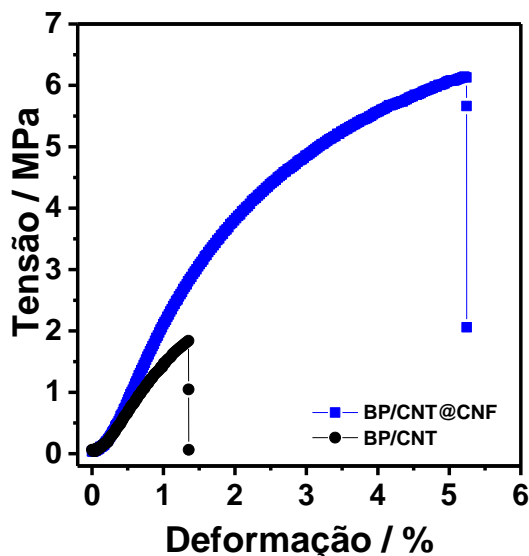


Figura 41 - Gráfico de tensão em função da deformação para os *buckypapers* estudados.

As interações de Van der Waalls, responsáveis pela coesão da rede de CNT no BP/CNT, são as mesmas encontradas em outros eletrodos de CNT construídos na forma de pastilhas prensadas, por exemplo. Apesar de garantir um bom contato entre os CNTs (fato comprovado por medidas de condutividade), essas interações não são suficientes para a formação de um material mecanicamente resistente. Essa limitação do *buckypaper* de CNTs foi superada pela inserção das nanofibrilas de celulose, com a síntese do BP/CNT@CNF. Esse compósito apresentou uma melhora considerável nas suas propriedades mecânicas (em relação as do BP/CNT) devido às ligações de hidrogênio inter e intramoleculares entre as moléculas de celulose. A rede altamente entrelaçada formada pelas CNFs é o principal componente de reforço do compósito, o que faz com que o BP/CNT@CNF exiba um aumento de cerca de 375% na resistência à tração e 400% na tensão máxima na ruptura.

5.1.7. Adsorção e Dessorção de N₂

Para o uso dos *buckypapers* como eletrodos de supercapacitores, o conhecimento de suas propriedades texturais é fundamental. Para ambos os materiais, as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e os gráficos de distribuição de poros são apresentados na Figura 42.

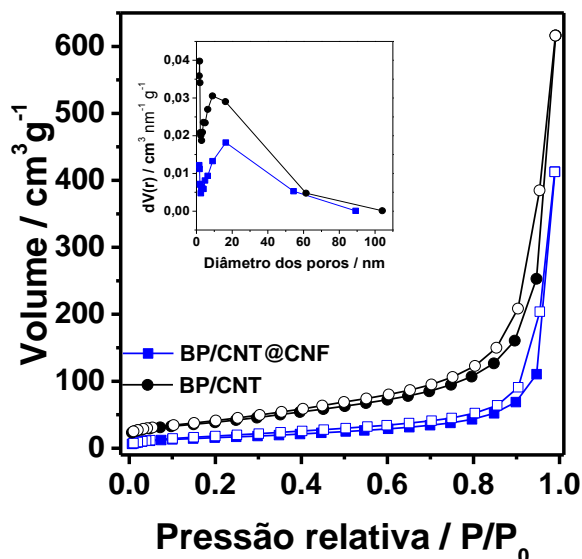


Figura 42 - Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição de tamanho dos poros para as diferentes *buckypapers*.

Pode-se perceber que ambos os materiais apresentam isothermas do tipo V, com baixa interação adsorvente-adsorvato e características de sólidos mesoporosos devido a presença da histerese entre as curvas de adsorção e dessorção [185,186].

Perceber-se que adição de nanofibrilas de celulose diminuiu significativamente a área superficial específica do BP/CNT@CNF em comparação ao *buckypaper* de CNT, de 142 para 57 $m^2 g^{-1}$. As curvas de distribuição do tamanho dos poros, calculadas através do método BJH, mostraram máximos em torno de 9 e 16 nm de diâmetro de poros para o BP/CNT e BP/CNT@CNF, respectivamente. Apesar do ligeiro aumento no diâmetro médio dos poros, a diminuição do volume de poros (de 0,95 para 0,64 $cm^3 g^{-1}$) após a adição de CNF afetou diretamente a área superficial específica. Entretanto, as propriedades texturais do compósito sintetizado neste trabalho são semelhantes a de outros *buckypapers* encontrados na literatura [187–189].

5.2. Caracterização Eletroquímica do Eletrodo de *Buckypaper* Compósito

Como o *buckypaper* BP/CNT é muito quebradiço, a caracterização eletroquímica foi realizada somente para o eletrodo compósito BP/CNT@CNF. As características mecânicas desse material o torna interessante para a construção de supercapacitores flexíveis.

Os estudos eletroquímicos foram feitos em células montadas na configuração de três eletrodos empregando o BP/CNT@CNF como eletrodo de trabalho em eletrólito convencional (solução 1,0 mol L^{-1} de H_2SO_4) e três

eletrólitos redox diferentes: solução 0,4 mol L⁻¹ de hidroquinona (HQ) em 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄, solução 0,1 mol L⁻¹ de hexacianoferrato de potássio (II) em 3,0 mol L⁻¹ de KOH e solução de KBr 1,0 mol L⁻¹. As células foram caracterizadas por voltametria cíclica, ciclagem galvanostática de carga e descarga e espectroscopia de impedância eletroquímica.

5.2.1. Voltametria Cíclica

Na Figura 43 são apresentadas as curvas de voltametria cíclica da células contendo solução de H₂SO₄ (Figura 43a), 0,4 M HQ / 1M H₂SO₄ (Figura 43b), 0,1 M K₄ [Fe (CN)₆] / KOH 3,0 M (Figura 43c) e 1,0 M KBr (Figura 43d).

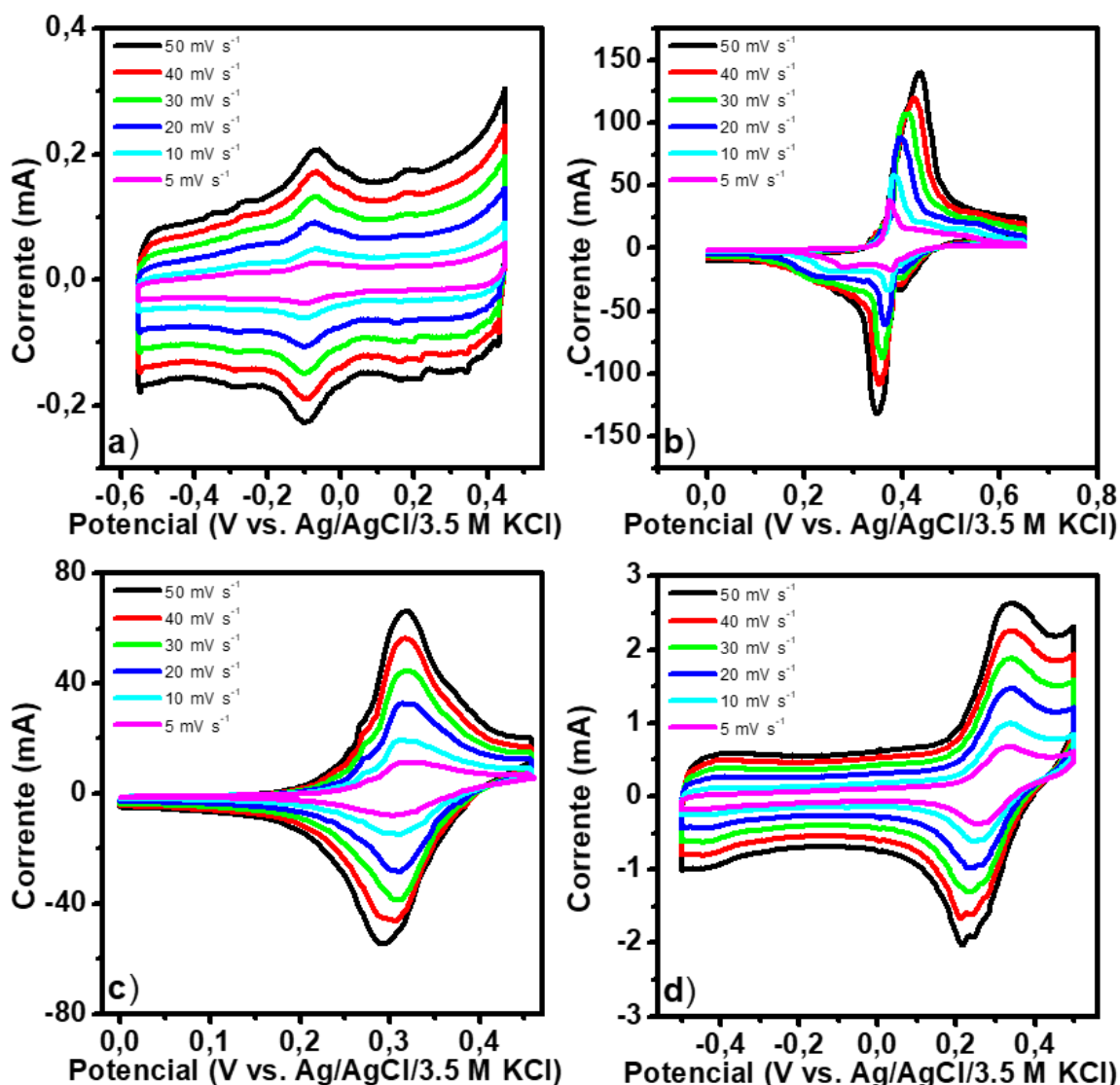


Figura 43 - Voltamogramas cíclicos obtidos em uma configuração de três eletrodos para o eletrodo BP / CNT @ CNF em (a) 1 M H₂SO₄, (b) 0,4 M HQ / 1M H₂SO₄, (c) 0,1 M K₄ [Fe (CN)₆] / KOH 3,0 M e (d) eletrólitos 1,0 M KBr.

Na célula construída com o eletrodo composto em H₂SO₄ 1 M o acúmulo de carga ocorre por um mecanismo capacitivo e apresentam um perfil retangular

nas curvas VC. Os pequenos picos com potencial intermediário são devidos as contribuições pseudocapacitivas de grupos funcionais presentes na superfície dos materiais que compõem o BP/CNT@CNF. No entanto, esses picos são muito pequenos e portanto, a contribuição faradáica é insignificante.

Com a utilização dos eletrólitos redox, a intensidade dos sinais de corrente aumenta significativamente como resultado dos processos de oxidação e redução característicos dos aditivos redox. Adicionalmente, a intensidade do sinal para a célula contendo HQ é muito maior que para as outras. A intensidade desses picos depende da quantidade de espécies redox adsorvidas na interface eletrodo/eletrólito. A partir das curvas VC, a concentração de aditivos redox na superfície (Γ) foi estimada usando a Equação XV e os dados obtidos foram resumidos na Tabela 11 [190]:

$$\Gamma = \frac{Q_t}{nAF} \quad (XV)$$

sendo:

Q_t é a carga consumida, obtida pela integração do pico anódico;

n é o número de elétrons consumidos na semi-reação de redução;

A é a área geométrica do eletrodo (1,32 cm²) e

F é constante de Faraday

Tabela 11 - Parâmetros de adsorção das espécies redox ativas na interface do eletrodo de BP/CNT@CNF

Eletrólito Redox	Q_t / C	n	$\Gamma / \text{mol cm}^{-2}$
0,4 M HQ / 1,0 M H ₂ SO ₄	$4,27 \times 10^{-3}$	2	$3,34 \times 10^{-6}$
0,1 M K ₄ [Fe(CN) ₆] / 3,0M KOH	$1,40 \times 10^{-3}$	1	$2,19 \times 10^{-6}$
1,0 M KBr	$1,02 \times 10^{-4}$	1	$1,59 \times 10^{-7}$

* parâmetros calculados a partir das curvas VC obtida a 5 mV s⁻¹

Os resultados demonstram uma maior adsorção de HQ na superfície do BP/CNT@CNF ($3,34 \times 10^{-6}$ mol cm⁻²). A estrutura planar e aromática da quinona tem a adsorção favorecida pela estrutura sp² dos nanotubos de carbono, provavelmente pelo empilhamento π - π . As moléculas de HQ também podem interagir com a estrutura hidrofílica das CNF que contém grupos hidroxila, permitindo a formação de ligações de hidrogênio.

Por outro lado, as espécies $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e Br^- interagem com os eletrodos por um mecanismo de eletrossorção, mas com contribuições repulsivas. As espécies iônicas são geralmente mais hidratadas que as moleculares e os ânions redox ativos são polarizados por cátions, fatores que podem diminuir a quantidade adsorvida na interface. Além disso, em relação ao $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, o meio básico deve desprotonar os grupos hidroxila da CNF, reduzindo sua adsorção devido à repulsão eletrostática.

5.2.2. Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga (CGCD)

A Figura 44 mostra as curvas galvanostáticas para células construídas com diferentes eletrólitos redox.

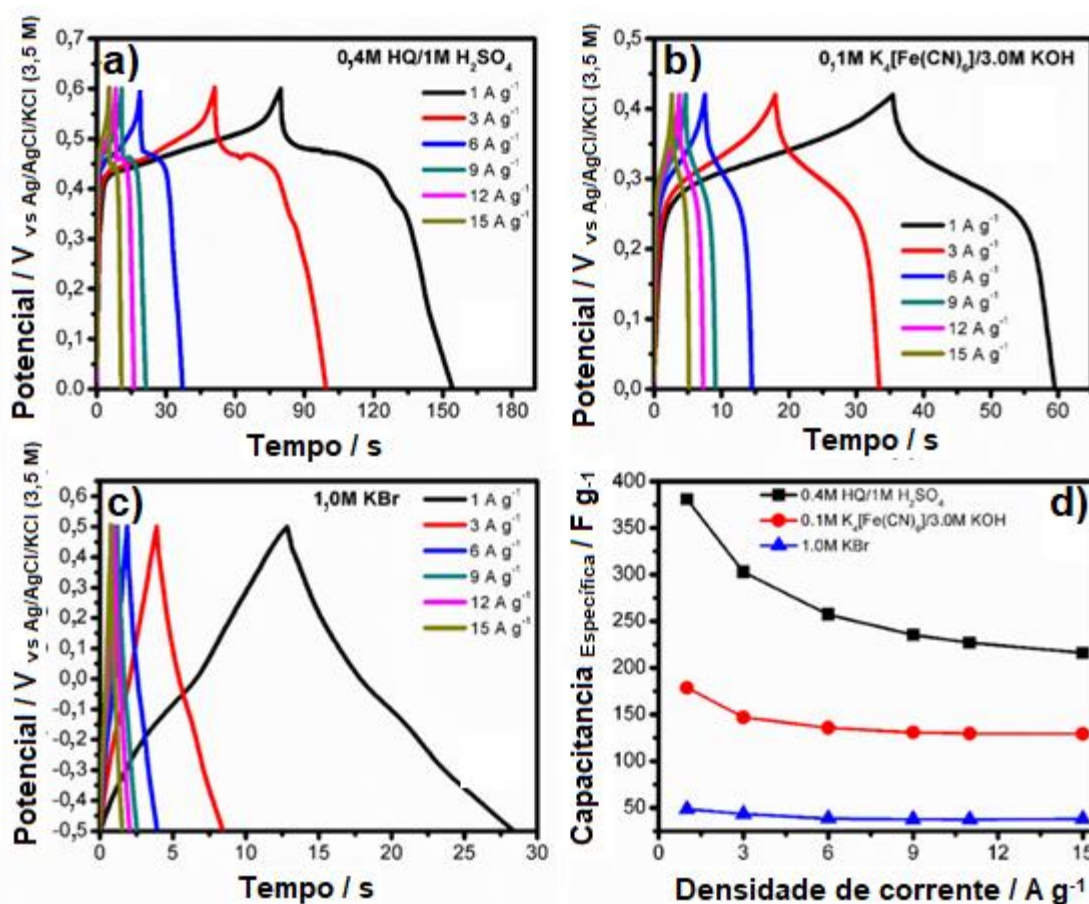


Figura 44 - Curvas galvanostáticas obtidas em diferentes densidades de corrente para o eletrodo BP / CNT @ CNF nos eletrólitos (a) 0,4 M HQ / 1 M H_2SO_4 , (b) 0,1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 3,0 M KOH, e (c) de 1,0 M KBr. (d) Variação da capacitância específica com densidade de corrente para células construídas com os eletrólitos redox.

Pode-se observar que todas as medidas mostraram um platô (melhor observado nas curvas 44a e 44b) correspondente à reação redox que supera o acúmulo de carga devido a formação da dupla camada elétrica. A partir dessas curvas, as capacitâncias específicas foram calculadas e resumidas na Figura 44d. As capacitâncias específicas em todas as densidades de corrente são mais

altas para a célula construída com eletrólito HQ, seguido por $K_4[Fe(CN)_6]$ e KBr. Esse resultado corrobora os dados obtidos pela VC, seguindo a mesma tendência da concentração superficial de aditivos redox (Tabela 11). Os valores de capacitância obtidos com o melhor eletrólito redox, 0,4 M HQ / 1M H_2SO_4 , atingem $380,8 F g^{-1}$ a $1 A g^{-1}$, mantendo-se em $216,1 F g^{-1}$ a $15 A g^{-1}$ (Figura 44d). Esses valores são comparáveis aos alcançados em materiais com alta área superficial específica, compostos por eletrodos rígidos convencionais. Usando HQ como aditivo redox, Roldán et al. registraram valores de capacitância entre 160 e $600 F g^{-1}$ em CNT e CA, respectivamente [66].

Considerando os outros eletrólitos redox estudados, seus valores de capacitância específica são mais baixos devido à menor quantidade de espécies redox adsorvidas. Na menor densidade de corrente avaliada, obteve-se capacitâncias de $178,5$ e $48,5 F g^{-1}$ para os eletrólitos contendo $K_4[Fe(CN)_6]$ e KBr, respectivamente. No entanto, ambos os eletrólitos têm o melhor desempenho na manutenção da capacitância (*rate capability*) com retenção de aproximadamente 78% a $15 A g^{-1}$ (em relação ao valor obtido a $1 A g^{-1}$).

5.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica que permite descrever o comportamento eletroquímico do material quando este é submetido a um sinal elétrico alternado em uma ampla faixa de frequência. A análise de impedância, fornece uma parte real e uma imaginária e o gráfico da variação da parte imaginária em função da variação de sua parte real (resistência) é denominado diagrama de Nyquist. A Figura 45 (a - c) apresenta os diagramas de Nyquist para o eletrodo BP/CNT@CNF em cada eletrólito redox.

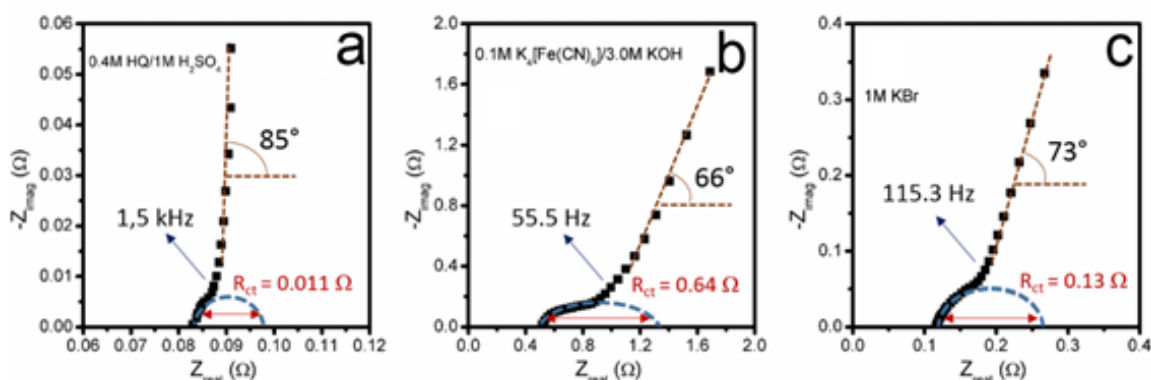


Figura 45 - Gráfico de Nyquist para células construídas com eletrólitos redox: (a) 0,4 M HQ / 1M H_2SO_4 , (b) 0,1 M $K_4[Fe(CN)_6]$ / 3,0 M KOH, e (c) 1,0 M KBr.

Para a célula contendo o eletrólito ácido e HQ, o comportamento capacitivo é o mais próximo do ideal, com a linha reta na região de frequências médias-baixas formando um ângulo de 85° . Usando os eletrólitos redox baseados em $K_4[Fe(CN)_6]$ e KBr, observa-se um desvio maior da linha reta de 90° , com linhas formando ângulos de 66° e 73° , respectivamente.

Provavelmente, a difusão das espécies $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e Br^- , perto da superfície do eletrodo, é dificultada pelo “poder” de polarização do cátion K^+ , que também afeta a transferência de carga (R_{ct}) das espécies, que podem ser medidas pelo diâmetro do semicírculo na região de altas-médias frequências. Para o dispositivo com eletrólito HQ, tem-se o menor valor de R_{ct} (0,011 Ω), concordando com a maior capacidade de acumulação de carga neste meio. Valores de R_{ct} de 0,64 Ω e 0,13 Ω foram encontrados para os eletrólitos com $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e KBr , respectivamente.

Em todos os casos, os valores de R_{ct} são mais baixos ou da mesma ordem ($<1 \Omega$) quando comparados aos de células convencionais (com mecanismo de dupla camada elétrica) contendo CNT, grafenos e seus compósitos imersos em eletrólitos aquosos ou em eletrólitos redox [66,191].

5.2.4. Estabilidade frente a Ciclagem do *Buckypaper* BP/CNT @CNF

Os resultados eletroquímicos apresentados demonstram o potencial do BP/CNT @CNF como eletrodo para supercapacitores redox, uma vez que o *buckypaper* é capaz de oferecer alta capacitância e baixa resistência, dependendo das espécies redox ativas utilizadas. Adicionalmente, com o sistema construído com o 0,4 M HQ / 1M H_2SO_4 , considerado a mais eficiente, a densidade de energia (em termos de eletrodo) atinge o valor de 28,2 W h kg^{-1} (considerando a massa de todos os componentes ativos), operando a uma densidade de potência de 3974,7 W kg^{-1} .

Um supercapacitor eficiente deve suportar milhares de ciclos com excelente retenção de capacitância e densidade de energia. Com isso, a estabilidade frente a ciclagem é outro parâmetro muito importante para a análise dos componentes de um de supercapacitor.

Operando por um mecanismo faradáico, muitos eletrólitos redox limitam a estabilidade das células ao nível encontrado nas baterias. Portanto, a estabilidade dos aditivos redox na interface do material do eletrodo é importante para que reações eletroquímicas irreversíveis não degradem o eletrodo ou o aditivo redox. Recentemente, nosso grupo mostrou que os SC redox baseados em azul de metileno não apresentam estabilidade na ciclagem devido ao processo de N-desmetilação das espécies redox na interface de carvão ativado [64].

A Figura 46 a-b apresenta as retenções de capacitância e eficiências coulômbica para as células baseadas em BP/CNT@CNF contendo os diferentes eletrólitos redox sujeitos a 12.000 ciclos de carga/descarga a 10 A g^{-1} .

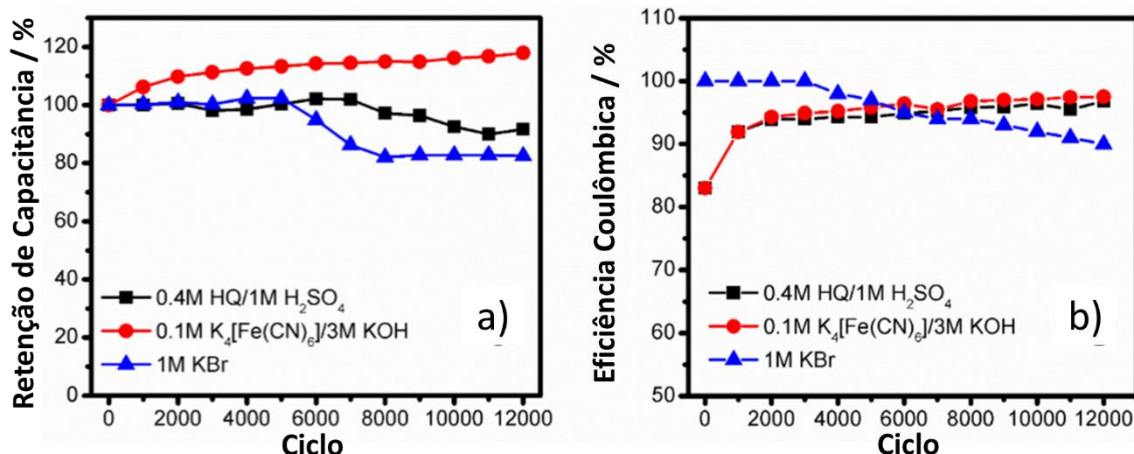


Figura 46 - a) Desempenho frente a ciclagem a $10,0 \text{ A g}^{-1}$ e b) eficiência coulômbica para o eletrodo BP/CNT@CNF incorporado aos diferentes eletrólitos redox.

Após os 12.000 ciclos, nota-se que o BP / CNT @ CNF é estável nas diferentes condições impostas pelos eletrólitos. A estabilidade dos CNTs em diferentes eletrólitos e pHs já é bem conhecida. No entanto, uma preocupação que se deve ter no estudo de *buckypapers* é a estabilidade de todos os componentes do compósito quando submetidos aos mais variados meios. Portanto, esses resultados mostram que as CNF presentes no BP/CNT@CNF pode suportar condições muito ácidas (1 M H₂SO₄) ou alcalina (3,0 M KOH).

A célula com a maior capacidade de acumulação de carga, baseada em HQ / H₂SO₄, possui excelente desempenho na ciclagem, com retenção de 91% de sua capacitância após 12.000 ciclos. Durante a ciclagem, podem ocorrer alterações morfológicas ou superficiais na estrutura do BP/CNT@CNF, o que justifica a melhora na eficiência coulômbica dessa célula, que aumentou ao longo dos ciclos de 83 para 97%. A célula que contém o eletrólito K₄[Fe (CN)₆]/KOH tem comportamento semelhante em eficiência, mas difere na retenção de capacitância. Nesse caso, nota-se que ao longo dos ciclos, essa célula aumenta gradualmente sua capacidade de acumulo de carga em 18%. Provavelmente, as condições básicas prolongadas afetam a estrutura do BP/CNT@CNF, desprotonando os grupos hidroxila e causando repulsão entre as nanofibras. Isso causaria o rearranjo da estrutura do compósito e permitiria maior adsorção de íons Fe(CN)₆⁴⁻. Finalmente, para o eletrólito que apresenta a menor capacidade de acumulação de carga, o KBr, observa-se o pior desempenho, com uma diminuição da eficiência coulômbica de 10% e uma retenção de capacitância de 82%.

Em resumo, o compósito BP/CNT@CNF possui excelentes propriedades físico-químicas, incluindo baixa resistividade elétrica e propriedades mecânicas superiores ao *buckypaper* preparado sem as CNF. A combinação específica entre nanotubos de carbono de paredes duplas e triplas e a nanofibrilas de

celulose permitiu um aumento de 375% na resistência à tração e 400% na deformação máxima na ruptura, além de resultados eletroquímicos promissores. O compósito opera com alta retenção de capacitância em diferentes pHs e espécies redox dissolvidas. Deve-se destacar a célula contendo 0,4 M HQ / 1,0 M H₂SO₄ como eletrólito, que apresenta alta capacitância específica (380,8 F g⁻¹ a 1,0 A g⁻¹), capacidade de retenção de 57% (de 1 para 15 A g⁻¹) e baixa resistência de transferência de carga de 0,011 Ω. Finalmente, esses resultados eletroquímicos apresentados mostram que esse material flexível e dobrável pode ser usado na fabricação de várias células eletroquímicas e para diferentes aplicações com excelente desempenho.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram desenvolvidos capacitores de dupla camada elétrica, empregando diferentes materiais de carbono (carvão ativado, nanotubos de carbono e carbono mesoporoso) como eletrodos em conjunto com eletrólitos aquosos, orgânicos e líquidos iônicos (LI) com diferentes tipos de cátions e ânions, com o intuito de estudar a influência na estabilidade e eficiência desses supercapacitores, com foco na determinação da janela de trabalho dos dispositivos baseados em líquidos iônicos. Além disso, células simétricas e uma assimétrica construídas com eletrodos de materiais nanocompósitos (carbono mesoporoso combinado com diferentes nanotubos de carbono e óxido de grafeno reduzido) e o líquido iônico [EMI][BF₄] foram estudadas, visando melhorias na capacitância, densidades de energia e densidade de potência. Por fim, um nanomaterial compósito tipo *buckypaper* formado por nanotubos de carbono de poucas paredes e nanofibrilas de celulose foi avaliado como eletrodo de supercapacitores redox.

Os capacitores de dupla camada elétrica baseados nos diferentes materiais de carbono e líquidos iônicos foram analisados e comparados com células preparadas com eletrólitos aquoso e orgânico, visando discutir a estabilidade e eficiências (coulômbica e energética). Primeiramente foi feita uma análise crítica de como a janela de estabilidade eletroquímica de um LI (obtida por métodos voltamétricos, principalmente por voltametria de varredura linear, usando eletrodos inertes) não pode ser considerada como o potencial de trabalho de células reais. Pelos estudos, demonstrou-se que a análise da eficiência coulômbica em diferentes condições de corrente e tensão (em experimentos galvanostáticos), em conjunto com a eficiência energética (EE) é mais indicada para a determinação da tensão de trabalho das células. Além disso, mostrou-se que a EE deve ser considerada para a normalização dos valores de densidade de energia obtidas para os supercapacitores baseados em líquidos iônicos. De fato, os valores de EE encontrados para as células construídas com LIs avaliados neste trabalho são semelhantes aos das baterias (EE <60%) e que as EEs desses EDLCs se tornam mais baixas quando as células trabalham em densidades de corrente mais altas. Com isso, a escolha dos LIs como eletrólitos deve ser considerada com cuidado quando as células são projetadas para operar com alta demanda de energia. O desempenho frente a ciclagem dos SCs avaliados mostram que a degradação pode ocorrer mesmo quando os valores de eficiência coulômbica (ϵ) estão próximos de 100% e é acompanhado por baixos valores de EE (que é um importante indicador do desempenho da célula).

A avaliação das células construídas a partir dos nanocompósitos demonstrou que a adição de 30% de nanocargas à matriz mesoporosa foi eficaz na obtenção de materiais compósitos com valores de condutividade elétrica entre

0,15 e 0,01 S cm⁻¹ (valores 82 vezes maiores que o encontrado para o carbono mesoporoso). Os supercapacitores baseados nesses compósitos apresentaram desempenho superior em diferentes densidades de corrente, uma vez que a polarização dos eletrodos (ocasionada pela maior condutividade) e a difusão dos íons do eletrólito pelos poros são facilitadas. As células simétricas construídas a partir dos nanocompósitos com nanotubos de carbono de parede múltiplas (MEMW) e o de nanotubos de poucas paredes (MEFW) e a assimétrica construída pela combinação desses dois compósitos, apresentam elevados valores de capacitância (27 F g⁻¹ a 0,1 A g⁻¹ e 3,5 V), densidade de energia (44 Wh kg⁻¹ a 0,1 A g⁻¹ e 3,5 V) e densidade de potências (130 W kg⁻¹ a 0,1 A g⁻¹ e 3,5 V). Esses valores são superiores aos encontrados para células preparadas com os materiais carbonáceos de partida.

Uma outra abordagem que foi utilizada neste trabalho foi o estudo eletroquímico de eletrodos de um nanocompósito de nanotubos de carbono de poucas paredes e nanofibrilas de celulose (BP / CNT @ CNF) em eletrólitos aquosos contendo diferentes espécies redox. O *buckypaper* BP/CNT@CNF apresenta excelentes propriedades físico-químicas, incluindo baixa resistividade elétrica (20,3 S cm⁻¹) e propriedades mecânicas superiores às de um *buckypaper* preparado sem a adição das nanofibrilas de celulose, além de ser flexível e dobrável. A combinação entre os nanotubos de carbono de poucas paredes e as nanofibrilas de celulose possibilitou um aumento de 375% na resistência à tração e 400% na tensão máxima na ruptura. Como eletrodo o filme compósito opera com alta retenção de capacitância em diferentes pHs com as diferentes espécies redox dissolvidas. Com destaque para a célula construída usando 0,4 M de hidroquinona em 1,0 M H₂SO₄ como eletrólito, que apresenta alta capacitância específica (380,8 F g⁻¹ a 1,0 A g⁻¹), e alta capacidade de retenção de capacitância (216,1 F g⁻¹ a 15 A g⁻¹), além de uma resistência à transferência de carga de 0,011 Ω.

O trabalho desenvolvido possibilitou a síntese e caracterização de diferentes materiais de carbono nanoestruturados, bem como a caracterização dos eletrólitos empregados no desenvolvimento de supercapacitores simétricos e assimétrico. Como demonstrado, as células obtidas apresentaram ganhos significativos em capacitância, densidades de energia e potência bem como segurança.

6.1. PERSPECTIVAS FUTURAS

Para a continuidade dos estudos desenvolvidos na tese, as seguintes abordagens seriam perseguidas:

- 1) Preparação de novos compósitos ternário carbono mesoporoso / nanotubos de carbono / grafeno) e avaliação dos materiais em células simétricas e assimétricas usando diferentes LIs;

- 1) Preparação de novos *buckypapers* compósitos ternários nanotubos de carbono / grafeno/ nanofibrilas de celulose e avaliação dos materiais em células simétricas e assimétricas usando diferentes eletrólitos redox aquosos;
- 3) Preparo e caracterização de eletrólitos poliméricos géis baseados nos líquidos iônicos EMITFSI e EMIBF₄ em conjunto com o eletrodo tipo *buckypaper* com avaliação do desempenho desses sistemas em capacitores flexíveis simétricos e assimétricos.

7. Referências Bibliográficas

- [1] B. K. Deka, A. Hazarika, J. Kim, Y.-B. Park, e H. W. Park, “Recent development and challenges of multifunctional structural supercapacitors for automotive industries”, *Int. J. Energy Res.*, vol. 41, no 10, p. 1397–1411, ago. 2017.
- [2] G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao, e Y. Cui, “Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors”, *Nano Energy*, vol. 2, no 2, p. 213–234, 2013.
- [3] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, e C. Blanco, “An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology.”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no 2, p. 1084–1092, 2015.
- [4] A. K. Shukla, A. Banerjee, M. K. Ravikumar, e A. Jalajakshi, “Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets”, *Electrochim. Acta*, vol. 84, p. 165–173, 2012.
- [5] M. Armand e J.-M. Tarascon, “Building better batteries”, *Nature*, vol. 451, no 7179, p. 652–657, 2008.
- [6] A. Manthiram, A. Vadivel Murugan, A. Sarkar, e T. Muraliganth, “Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no 6, p. 621, 2008.
- [7] P. F. R. Ortega, Z. González, C. Blanco, R. L. Lavall, G. G. Silva, e R. Santamaría, “Biliquid Supercapacitors: a Simple and New Strategy to Enhance Energy Density in Asymmetric/Hybrid Devices”, *Electrochim. Acta*, vol. 254, p. 384–392, 2017.
- [8] M. Winter e R. J. Brodd, “What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?”, *Chem. Rev.*, vol. 104, p. 4245–4269, 2004.
- [9] L. M. Da Silva et al., “Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials”, *Energy Storage Mater.*, 2019.
- [10] J. B. Goodenough e Y. Kim, “Challenges for rechargeable batteries”, *J. Power Sources*, vol. 196, no 16, p. 6688–6694, 2011.
- [11] P. E. Dodds et al., “Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no 5, p. 2065–2083, fev. 2015.
- [12] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*. Boston, MA: Springer US, 1999.
- [13] D. M. Ali e S. K. Salman, “A Comprehensive Review Of The Fuel Cells Technology And Hydrogen Economy At Anode”, p. 98–102, 1970.

- [14] M. Salanne, "Ionic Liquids for Supercapacitor Applications", p. 1–25, 2017.
- [15] Z. Lei, B. Chen, Y. M. Koo, e D. R. Macfarlane, "Introduction: Ionic Liquids", *Chemical Reviews*, vol. 117, no 10. p. 6633–6635, 2017.
- [16] W. Raza et al., "Recent advancements in supercapacitor technology", *Nano Energy*, vol. 52, no July, p. 441–473, 2018.
- [17] J. Kerns "What's the difference between batteries and capacitors?", vol. 87, no 5. p. 92, 23-dez-2015.
- [18] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, e J. Thirumalai, "A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 101, p. 123–145, 2019.
- [19] A. G. Pandolfo e A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors", *J. Power Sources*, vol. 157, no 1, p. 11–27, 2006.
- [20] Y. J. Kang, B. Kim, H. Chung, e W. Kim, "Fabrication and characterization of flexible and high capacitance supercapacitors based on MnO₂/CNT/papers", *Synth. Met.*, vol. 160, no 23–24, p. 2510–2514, 2010.
- [21] X. Li e B. Wei, "Supercapacitors based on nanostructured carbon", *Nano Energy*, vol. 2, no 2, p. 159–173, 2013.
- [22] J. Garcia-martinez, *Nanotechnology for the Energy Challenge*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [23] P. Sharma e T. S. Bhatti, "A review on electrochemical double-layer capacitors", *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no 12, p. 2901–2912, 2010.
- [24] N. Devillers, S. Jemei, M.-C. Péra, D. Bienaimé, e F. Gustin, "Review of characterization methods for supercapacitor modelling", *J. Power Sources*, vol. 246, p. 596–608, 2014.
- [25] S. Faraji e F. N. Ani, "The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, p. 823–834, fev. 2015.
- [26] A. Eftekhari, "Supercapacitors utilising ionic liquids", *Energy Storage Mater.*, vol. 9, p. 47–69, out. 2017.
- [27] P. F. R. Ortega, "Desenvolvimento de novos supercapacitores e dispositivos híbridos baseados em líquidos iônicos para armazenamento de energia", UFMG, 2017.
- [28] X. Yang, F. Qu, H. Niu, Q. Wang, J. Yan, e Z. Fan, "High-performance aqueous asymmetric supercapacitor based on spinel LiMn₂O₄ and nitrogen-doped graphene/porous carbon composite", *Electrochim. Acta*, vol. 180, p. 287–294, out. 2015.

- [29] E. Frackowiak, "Carbon materials for supercapacitor application.", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no 15, p. 1774–1785, 2007.
- [30] P. Simon e Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors.", *Nat. Mater.*, vol. 7, no 11, p. 845–854, 2008.
- [31] A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, e I. Stepniak, "Performance of carbon-carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes", *J. Power Sources*, vol. 195, no 17, p. 5814–5819, 2010.
- [32] J. R. Miller e P. Simon, "Electrochemical Capacitors for", *Science*, vol. 321, p. 651–652, 2008.
- [33] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, e J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no 21, p. 7484–7539, 2015.
- [34] A. Lewandowski e M. Galiński, "Carbon-ionic liquid double-layer capacitors", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 65, no 2–3, p. 281–286, 2004.
- [35] S. K. Ujjain, V. Sahu, R. K. Sharma, e G. Singh, "Electrochimica Acta High performance , All solid state , flexible Supercapacitor based on Ionic liquid functionalized Graphene", vol. 157, p. 245–251, 2015.
- [36] G. P. Pandey, T. Liu, C. Hancock, Y. Li, X. Susan, e J. Li, "Thermostable gel polymer electrolyte based on succinonitrile and ionic liquid for high-performance solid-state supercapacitors", vol. 328, p. 510–519, 2016.
- [37] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries", *Chem. Rev.*, vol. 104, no 10, p. 4303–4417, 2004.
- [38] V. Chaudoy, F. T. Van, M. Deschamps, e F. Ghamouss, "Ionic liquids in a poly ethylene oxide cross-linked gel polymer as an electrolyte for electrical double layer capacitor", vol. 342, p. 872–878, 2017.
- [39] P. F. R. Ortega, J. P. C. Trigueiro, G. G. Silva, e R. L. Lavall, "Improving supercapacitor capacitance by using a novel gel nanocomposite polymer electrolyte based on nanostructured SiO₂, PVDF and imidazolium ionic liquid", *Electrochim. Acta*, vol. 188, p. 809–817, jan. 2016.
- [40] Z. Lin et al., "Capacitance of Ti₃C₂T_x MXene in ionic liquid electrolyte", vol. 326, p. 575–579, 2016.
- [41] A. Krause e A. Balducci, "Electrochemistry Communications High voltage electrochemical double layer capacitor containing mixtures of ionic liquids and organic carbonate as electrolytes", vol. 13, p. 814–817, 2011.
- [42] M. Forsyth et al., "Novel Na⁺ Ion Diffusion Mechanism in Mixed Organic–Inorganic Ionic Liquid Electrolyte Leading to High Na⁺ Transference Number and

Stable, High Rate Electrochemical Cycling of Sodium Cells.”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no 8, p. 4276–4286, mar. 2016.

[43] T. C. Mendes, F. Zhou, A. J. Barlow, M. Forsyth, P. C. Howlett, e D. R. MacFarlane, “An ionic liquid based sodium metal-hybrid supercapacitor-battery”, *Sustain. Energy Fuels*, vol. 2, no 4, p. 763–771, 2018.

[44] Z. Lei, B. Chen, Y. M. Koo, e D. R. Macfarlane, “Introduction: Ionic Liquids”, *Chem. Rev.*, vol. 117, no 10, p. 6633–6635, 2017.

[45] K. Ghandi, “A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications”, vol. 2014, no February, p. 44–53, 2014.

[46] E. Frackowiak e F. Béguin, “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors”, *Carbon N. Y.*, vol. 39, no 6, p. 937–950, 2001.

[47] Poonam, K. Sharma, A. Arora, e S. K. Tripathi, “Review of supercapacitors: Materials and devices”, *J. Energy Storage*, vol. 21, p. 801–825, 2019.

[48] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, e E. Frackowiak, “Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors”, *Adv. Mater.*, vol. 26, no 14, p. 2219–2251, abr. 2014.

[49] E. T. Mombeshora e V. O. Nyamori, “A review on the use of carbon nanostructured materials in electrochemical capacitors”, *Int. J. Energy Res.*, vol. 39, no 15, p. 1955–1980, dez. 2015.

[50] V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, e R. Santamaría, “Influence of electrode preparation on the electrochemical behaviour of carbon-based supercapacitors”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, no 6, p. 717–721, 2007.

[51] S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, e R. Santamaría, “Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no 7, p. 1699–1701, 2011.

[52] V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y. S. Lee, e S. Madhavi, “Insertion-type electrodes for nonaqueous Li-ion capacitors”, *Chem. Rev.*, vol. 114, no 23, p. 11619–11635, 2014.

[53] L. Timperman, H. Galiano, D. Lemordant, e M. Anouti, “Phosphonium-based protic ionic liquid as electrolyte for carbon-based supercapacitors”, *Electrochem. commun.*, vol. 13, no 10, p. 1112–1115, out. 2011.

[54] L. L. Zhang, R. Zhou, e X. S. Zhao, “Carbon-based materials as supercapacitor electrodes”, *J. Mater. Chem.*, vol. 38, no 29, p. 2520–2531, 2009.

[55] R. Chang. K. A. Goldsby, *Química*, 11o ed. 2013.

- [56] M. Galiński, A. Lewandowski, e I. Stępnia, "Ionic liquids as electrolytes", *Electrochim. Acta*, vol. 51, no 26, p. 5567–5580, ago. 2006.
- [57] S. Liu, Y. Chen, Y. Shi, H. Sun, Z. Zhou, e T. Mu, "Investigations on the thermal stability and decomposition mechanism of an amine-functionalized ionic liquid by TGA, NMR, TG-MS experiments and DFT calculations", *J. Mol. Liq.*, vol. 206, p. 95–102, 2015.
- [58] K. L. Van Aken, M. Beidaghi, e Y. Gogotsi, "Formulation of Ionic-Liquid Electrolyte To Expand the Voltage Window of Supercapacitors", *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no 16, p. 4806–4809, 2015.
- [59] A. Jin et al., "High-voltage ionic liquid electrolytes based on ether functionalized pyrrolidinium for electric double-layer capacitors", *Electrochim. Acta*, vol 222, p.1847-1852, 2016.
- [60] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, 2o ed. John Wiley & Sons, 2011.
- [61] T. M. Benedetti, V. R. Gonçalves, S. I. C. De Torresi, e R. M. Torresi, "In search of an appropriate ionic liquid as electrolyte for macroporous manganese oxide film electrochemistry", *J. Power Sources*, vol. 239, p. 1–8, 2013.
- [62] E. Frackowiak, K. Fic, M. Meller, e G. Lota, "Electrochemistry Serving People and Nature: High-Energy Ecocapacitors based on Redox-Active Electrolytes", *ChemSusChem*, vol. 5, no 7, p. 1181–1185, jul. 2012.
- [63] G. Lota, K. Fic, e E. Frackowiak, "Alkali metal iodide/carbon interface as a source of pseudocapacitance", *Electrochem. commun.*, vol. 13, no 1, p. 38–41, jan. 2011.
- [64] P. F. R. Ortega et al., "Mechanism and Stability of a Redox Supercapacitor Based on Methylene Blue: Effects of Degradation of the Redox Shuttle", *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no 5, p. 2306–2316, 2018.
- [65] S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, e R. Santamaría, "Electrochimica Acta Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors", vol. 56, p. 3401–3405, 2011.
- [66] S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, e R. Santamaría, "Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors", *Electrochim. Acta*, vol. 56, no 9, p. 3401–3405, mar. 2011.
- [67] S. T. Senthilkumar, R. K. Selvan, e J. S. Melo, "Redox additive/active electrolytes: a novel approach to enhance the performance of supercapacitors", *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no 40, p. 12386, 2013.
- [68] D. D. Potphode, L. Sinha, e P. M. Shirage, "Redox additive enhanced capacitance: Multi-walled carbon nanotubes/polyaniline nanocomposite based

symmetric supercapacitors for rapid charge storage”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 469, p. 162–172, mar. 2019.

[69] M. Boota, K. B. Hatzell, E. C. Kumbur, e Y. Gogotsi, “Towards High-Energy-Density Pseudocapacitive Flowable Electrodes by the Incorporation of Hydroquinone”, *ChemSusChem*, vol. 8, no 5, p. 835–843, mar. 2015.

[70] S. T. Senthilkumar, R. K. Selvan, N. Ponpandian, J. S. Melo, e Y. S. Lee, “Improved performance of electric double layer capacitor using redox additive (VO₂⁺/VO₂⁺) aqueous electrolyte”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no 27, p. 7913, 2013.

[71] G. Sun, K. Li, e C. Sun, “Electrochemical performance of electrochemical capacitors using Cu(II)-containing ionic liquid as the electrolyte”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 128, no 1–3, p. 56–61, mar. 2010.

[72] L.-Q. Mai et al., “Synergistic interaction between redox-active electrolyte and binder-free functionalized carbon for ultrahigh supercapacitor performance”, *Nat. Commun.*, vol. 4, no 1, p. 2923, dez. 2013.

[73] S. T. Senthilkumar, R. K. Selvan, Y. S. Lee, e J. S. Melo, “Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no 4, p. 1086–1095, 2013.

[74] Y. Yin, J. Zhou, A. N. Mansour, e X. Zhou, “Effect of NaI/I₂ mediators on properties of PEO/LiAlO₂ based all-solid-state supercapacitors”, *J. Power Sources*, vol. 196, no 14, p. 5997–6002, jul. 2011.

[75] C. Zhao, W. Zheng, X. Wang, H. Zhang, X. Cui, e H. Wang, “Ultrahigh capacitive performance from both Co(OH)₂/graphene electrode and K₃Fe(CN)₆ electrolyte”, *Sci. Rep.*, vol. 3, no 1, p. 2986, dez. 2013.

[76] Y. Tian, R. Xue, X. Zhou, Z. Liu, e L. Huang, “Double layer capacitor based on active carbon and its improved capacitive properties using redox additive electrolyte of anthraquinonedisulphonate”, *Electrochim. Acta*, vol. 152, p. 135–139, 2015.

[77] H. Yu et al., “A novel redox-mediated gel polymer electrolyte for high-performance supercapacitor”, *J. Power Sources*, vol. 198, p. 402–407, 2012.

[78] K. B. Hatzell, M. Beidaghi, J. W. Campos, C. R. Dennison, E. C. Kumbur, e Y. Gogotsi, “A high performance pseudocapacitive suspension electrode for the electrochemical flow capacitor”, *Electrochim. Acta*, vol. 111, p. 888–897, nov. 2013.

[79] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, e C. Blanco, “Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte”, *Electrochim. Acta*, vol. 83, p. 241–246, 2012.

- [80] S. E. Chun et al., “Design of aqueous redox-enhanced electrochemical capacitors with high specific energies and slow self-discharge”, *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 1–10, 2015.
- [81] M. Terrones, “Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications”, *Int. Mater. Rev.*, vol. 49, no 6, p. 325–377, 2004.
- [82] P. E. Ferrari e M. C. Rezende, “Carbono polimérico: processamento e aplicação”, *Polímeros*, vol. 8, no 4, p. 22–30, 1998.
- [83] C. Zhou et al., “Graphene’s cousin: The present and future of graphane”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no 1, p. 1–9, 2014.
- [84] S. L. Candelaria et al., “Nanostructured carbon for energy storage and conversion”, *Nano Energy*, vol. 1, no 2, p. 195–220, 2012.
- [85] J. Y. Young-Hee Lee, Kay-hyeok An, “Supercapacitor using electrode of new material and method of manufacturing the same”, 20020048143, 2001.
- [86] F. Béguin e E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*. CRC Press, 2010.
- [87] S.-Y. Yang et al., “Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors”, *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no 7, p. 2374–2380, 2011.
- [88] L. Wang, L. Sun, C. Tian, T. Tan, G. Mu, e H. Fu, “RSC Advances PAPER A novel soft template strategy to fabricate mesoporous carbon / graphene composites as high-performance supercapacitor electrodes”, p. 8359–8367, 2012.
- [89] A. C. Dillon, “Carbon nanotubes for photoconversion and electrical energy storage”, *Chem. Rev.*, vol. 110, no 11, p. 6856–6872, 2010.
- [90] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, e F. Béguin, “Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes”, *Carbon N. Y.*, vol. 44, no 12, p. 2498–2507, 2006.
- [91] M. Inagaki, H. Konno, e O. Tanaike, “Carbon materials for electrochemical capacitors”, vol. 195, p. 7880–7903, 2010.
- [92] F. Béguin e E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*. CRC Press, 2010.
- [93] X. L. Chen, W. S. Li, C. L. Tan, W. Li, e Y. Z. Wu, “Improvement in electrochemical capacitance of carbon materials by nitric acid treatment”, *J. Power Sources*, vol. 184, no 2, p. 668–674, out. 2008.

- [94] K. S. W. Sing et al., "International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis-Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no 4, p. 603–619, 1985.
- [95] C. Moreno-Castilla, M. . López-Ramón, e F. Carrasco-Marín, "Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation", *Carbon N. Y.*, vol. 38, no 14, p. 1995–2001, 2000.
- [96] Y. Lu et al., "Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors", vol. 124, p. 64–71, 2017.
- [97] L. Bonnefoi, P. Simon, J. . Fauvarque, C. Sarrazin, J. . Sarrau, e A. Dugast, "Electrode compositions for carbon power supercapacitors", *J. Power Sources*, vol. 80, no 1–2, p. 149–155, jul. 1999.
- [98] K. Awasthi, A. Srivastava, e O. N. Srivastava, "Synthesis of carbon nanotubes.", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, no 10, p. 1616–1636, 2005.
- [99] A. Kruger, *Carbon Materials and Nanotechnology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [100] V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, e R. Zboril, "Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures", *Chem. Rev.*, vol. 115, no 11, p. 4744–4822, 2015.
- [101] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon - Nature.pdf", p. 56–58, 1991.
- [102] R. L. Lavall et al., "Nanocompósitos De Poliuretana Termoplástica E Nanotubos De Carbono De Paredes Múltiplas Para Dissipação Eletrostática", *Quim. Nova*, vol. 33, no 1, p. 133–140, 2010.
- [103] M. Moniruzzaman e K. I. Winey, "Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes", *Macromolecules*, vol. 39, no 16, p. 5194–5205, 2006.
- [104] K. Sugano, M. Kurata, e H. Kawada, "Evaluation of mechanical properties of untwisted carbon nanotube yarn for application to composite materials", *Carbon N. Y.*, vol. 78, p. 356–365, 2014.
- [105] A. Jorio, G. Dresselhaus, e M. S. Dresselhaus, "Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications", *Mater. Today*, vol. 11, no 3, p. 750, 2008.
- [106] Y. Li et al., "A three-dimensional reticulate CNT-aerogel for a high mechanical flexibility fiber supercapacitor", *Nanoscale*, vol. 10, no 19, p. 9360–9368, 2018.

- [107] C. Emmenegger et al., “Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials”, *J. Power Sources*, vol. 124, no 1, p. 321–329, 2003.
- [108] J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang, e J. K. Kim, “Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no 16, p. 3207–3215, 2007.
- [109] M. C. G. Santos, G. G. Silva, R. Santamariá, P. F. R. Ortega, e R. L. Lavall, “Discussion on operational voltage and efficiencies of ionic-liquid-based electrochemical capacitors”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no 14, p. 8541–8549, 2019.
- [110] K. S. Novoselov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science (80-.)*, vol. 306, no 5696, p. 666–669, out. 2004.
- [111] G. Reina, J. M. González-Domínguez, A. Criado, E. Vázquez, A. Bianco, e M. Prato, “Promises, facts and challenges for graphene in biomedical applications”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no 15, p. 4400–4416, 2017.
- [112] H. M. Jeong et al., “Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes”, *Nano Lett.*, vol. 11, no 6, p. 2472–2477, 2011.
- [113] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, e S. Seal, “Graphene based materials: Past, present and future”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no 8, p. 1178–1271, 2011.
- [114] T. Y. Kim, H. W. Lee, J. E. Kim, e K. S. Suh, “Synthesis of phase transferable graphene sheets using ionic liquid polymers”, *ACS Nano*, vol. 4, no 3, p. 1612–1618, 2010.
- [115] A. Afif, S. M. Rahman, A. Tasfiah Azad, J. Zaini, M. A. Islan, e A. K. Azad, “Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review”, *J. Energy Storage*, vol. 25, no July, 2019.
- [116] Z. Lei, Z. Liu, H. Wang, X. Sun, L. Lu, e X. S. Zhao, “A high-energy-density supercapacitor with graphene–CMK-5 as the electrode and ionic liquid as the electrolyte”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no 6, p. 2313, 2013.
- [117] Q. Xie, X. Huang, Y. Zhang, S. Wu, e P. Zhao, “High performance aqueous symmetric supercapacitors based on advanced carbon electrodes and hydrophilic poly(vinylidene fluoride) porous separator”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 443, p. 412–420, 2018.
- [118] X. Wang, H. Ma, H. Zhang, M. Yu, X. He, e Y. Wang, “Interconnected mesoporous carbon sheet for supercapacitors from low-cost resources”, *Mater. Lett.*, vol. 158, p. 237–240, 2015.

- [119] H. Yang e D. Zhao, “Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy”, *J. Mater. Chem.*, no 1990, 2005.
- [120] R. K. De Sousa, “Sílicas e carbonos mesoestruturados organofuncionalizados e aplicação à liberação controlada de fármacos”, UNICAMP, 2012.
- [121] D. Zhou et al., “Microporous and Mesoporous Materials High energy supercapacitors based on interconnected porous carbon nanosheets with ionic liquid electrolyte”, vol. 241, p. 202–209, 2017.
- [122] Y. Huang, S. Hu, S. Zuo, Z. Xu, C. Han, e J. Shen, “Mesoporous carbon materials prepared from carbohydrates with a metal chloride template”, *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no 41, p. 7759, 2009.
- [123] A. B. Fuertes e M. Sevilla, “High-surface area carbons from renewable sources with a bimodal micro-mesoporosity for high- performance ionic liquid-based supercapacitors”, vol. 4, 2015.
- [124] A. B. Fuertes, “Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials”, vol. 67, p. 273–281, 2004.
- [125] N. M. José, “Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico:Preparação e algumas Aplicações”, vol. 28, no 2, p. 281–288, 2005.
- [126] M. M. Oliveira, D. Ugarte, D. Zanchet, e A. J. G. Zarbin, “Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 292, no 2, p. 429–435, 2005.
- [127] W. D. Callister, Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 7^o edição. São Paulo, 2008.
- [128] W. J. Work, K. Horie, M. Hess, e R. F. T. Stepto, “Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004)”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, no 11, p. 1985–2007, 2004.
- [129] S. Bose, T. Kuila, A. K. Mishra, R. Rajasekar, N. H. Kim, e J. H. Lee, “Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes”, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no 3, p. 767–784, 2012.
- [130] S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, e R. S. Ruoff, “Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide”, *Carbon N. Y.*, vol. 49, no 9, p. 3019–3023, ago. 2011.
- [131] J. Boligon, “Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel”, UTFPR, 2015.

- [132] E. M. Giroto, I. A. Santos, D. De F, U. Federal, S. De, e C. Sp, “Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente”, *Quim. Nova*, vol. 25, no 4, p. 639–647, 2002.
- [133] T. Sato, G. Masuda, e K. Takagi, “Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications”, vol. 49, p. 3603–3611, 2004.
- [134] A. Brandt, J. Pires, M. Anouti, e A. Balducci, “An investigation about the cycling stability of supercapacitors containing protic ionic liquids as electrolyte components”, *Electrochim. Acta*, vol. 108, p. 226–231, out. 2013.
- [135] J. P. C. Trigueiro, R. L. Lavall, e G. G. Silva, “Supercapacitors based on modified graphene electrodes with poly(ionic liquid)”, *J. Power Sources*, vol. 256, p. 264–273, jun. 2014.
- [136] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, e T. X. Mei, “Investigating the electrochemical windows of ionic liquids”, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no 1, p. 106–112, 2013.
- [137] J. Li, J. Tang, J. Yuan, K. Zhang, Q. Shao, e Y. Sun, “Electrochimica Acta Interactions between Graphene and Ionic Liquid Electrolyte in Supercapacitors”, vol. 197, p. 84–91, 2016.
- [138] P. Huang et al., “Electrolytes with Various Constituent Ions for Graphene-based Supercapacitors”, *Electrochim. Acta*, vol. 161, p. 371–377, abr. 2015.
- [139] V. L. Martins, A. J. R. Rennie, R. M. Torresi, e P. J. Hall, “Ionic liquids containing tricyanomethanide anions: physicochemical characterisation and performance as electrochemical double-layer capacitor electrolytes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no 25, p. 16867–16874, 2017.
- [140] J. Zhang et al., “Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: Dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide”, *Nano Energy*, vol. 28, p. 447–454, out. 2016.
- [141] D. J. You, Z. Yin, Y. K. Ahn, S. H. Lee, J. Yoo, e Y. S. Kim, “Redox-active ionic liquid electrolyte with multi energy storage mechanism for high energy density supercapacitor”, *RSC Adv.*, vol. 7, no 88, p. 55702–55708, 2017.
- [142] P. F. R. Ortega, J. P. C. Trigueiro, G. G. Silva, e R. L. Lavall, “Improving supercapacitor capacitance by using a novel gel nanocomposite polymer electrolyte based on nanostructured SiO₂, PVDF and imidazolium ionic liquid”, *Electrochim. Acta*, vol. 188, p. 809–817, jan. 2016.
- [143] M. D. Stoller e R. S. Ruoff, “Best practice methods for determining an electrode material’s performance for ultracapacitors”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no 9, p. 1294, 2010.

- [144] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, e F. Béguin, “Electrochemistry Communications Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors”, vol. 60, p. 21–25, 2015.
- [145] C. Pascot, Y. Dandeville, Y. Scudeller, P. Guillemet, e T. Brousse, “Calorimetric measurement of the heat generated by a Double-Layer Capacitor cell under cycling”, *Thermochim. Acta*, vol. 510, no 1–2, p. 53–60, 2010.
- [146] Y. Dandeville, P. Guillemet, Y. Scudeller, O. Crosnier, L. Athouel, e T. Brousse, “Measuring time-dependent heat profiles of aqueous electrochemical capacitors under cycling”, *Thermochim. Acta*, vol. 526, no 1–2, p. 1–8, 2011.
- [147] S. Li, K. L. Van Aken, J. K. McDonough, G. Feng, Y. Gogotsi, e P. T. Cummings, “The electrical double layer of dicationic ionic liquids at onion-like carbon surface”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no 8, p. 3901–3909, 2014.
- [148] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, e P. Simon, “Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no 9, p. 2730–2731, 2008.
- [149] A. J. R. Rennie, V. L. Martins, R. M. Torresi, e P. J. Hall, “Ionic liquids containing sulfonium cations as electrolytes for electrochemical double layer capacitors”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no 42, p. 23865–23874, 2015.
- [150] P. Novák et al., “The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries”, *J. Power Sources*, vol. 97–98, p. 39–46, 2001.
- [151] S. L. Suojiang Zhang, Xingmei Lu, Qing Zhou, Xiaohua Li, Xiangping Zhang, *Ionic Liquids Physicochemical Properties*, Elsevier Science, 1o ed. 2009
- [152] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, e J. Thirumalai, “A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 101, no November 2018, p. 123–145, 2019.
- [153] E. T. Mombeshora, P. G. Ndungu, A. L. L. Jarvis, e V. O. Nyamori, “Oxygen-modified multiwalled carbon nanotubes: physicochemical properties and capacitor functionality”, *Int. J. Energy Res.*, vol. 41, no 8, p. 1182–1201, jun. 2017.
- [154] H.-J. Song, Z.-Z. Zhang, e X.-H. Men, “Surface-modified carbon nanotubes and the effect of their addition on the tribological behavior of a polyurethane coating”, *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no 10, p. 4092–4102, out. 2007.
- [155] J. P. C. Trigueiro et al., “Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods.”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no 10, p. 3477–3486, 2007.
- [156] T. H. R. da Cunha et al., “High-yield synthesis of bundles of double- and triple-walled carbon nanotubes on aluminum flakes”, *Carbon N. Y.*, vol. 133, p. 53–61, 2018.

- [157] V. Datsyuk et al., "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes", *Carbon N. Y.*, vol. 46, no 6, p. 833–840, 2008.
- [158] S. Stankovich et al., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon N. Y.*, vol. 45, no 7, p. 1558–1565, jun. 2007.
- [159] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, e J. M. D. Tascón, "Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide", *Langmuir*, vol. 25, no 10, p. 5957–5968, maio 2009.
- [160] S. Chen et al., "Branched CNT@SnO₂ nanorods@carbon hierarchical heterostructures for lithium ion batteries with high reversibility and rate capability", *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no 37, p. 15582–15589, 2014.
- [161] M. Z. Krolow et al., "Synthesis and Characterisation of Carbon Nanocomposites", in *Synthesis and Characterisation of Carbon Nanocomposites*, vol. 3, p. 33–47, 2013.
- [162] M. C. Schnitzler, M. M. Oliveira, D. Ugarte, e A. J. G. Zarbin, "One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 381, no 5–6, p. 541–548, 2003.
- [163] J. H. Choi et al., "High capacitance and energy density supercapacitor based on biomass-derived activated carbons with reduced graphene oxide binder", *Carbon N. Y.*, vol. 132, p. 16–24, 2018.
- [164] L. Jiang, L. Sheng, C. Long, e Z. Fan, "Densely packed graphene nanomesh-carbon nanotube hybrid film for ultra-high volumetric performance supercapacitors", *Nano Energy*, vol. 11, p. 471–480, 2015.
- [165] Q. Xie et al., "Sustainable Low-Cost Green Electrodes with High Volumetric Capacitance for Aqueous Symmetric Supercapacitors with High Energy Density", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no 3, p. 1422–1430, 2016.
- [166] Q. Jin, C. Xie, Y. Wu, e Y. Liu, "Synthesis and characterization of graphitic carbon with hollow structures", *Carbon N. Y.*, vol. 50, no 10, p. 3962, ago. 2012.
- [167] M. Egashira, S. Okada, Y. Korai, J. I. Yamaki, e I. Mochida, "Toluene-insoluble fraction of fullerene-soot as the electrode of a double-layer capacitor", *J. Power Sources*, vol. 148, no 1–2, p. 116–120, 2005.
- [168] X. Cui, J. Shi, L. Zhang, M. Ruan, e J. Gao, "PtCo supported on ordered mesoporous carbon as an electrode catalyst for methanol oxidation", *Carbon N. Y.*, vol. 47, no 1, p. 186–194, 2009.

- [169] J. Zhao, C. Lai, Y. Dai, e J. Xie, "Pore structure control of mesoporous carbon as supercapacitor material", *Mater. Lett.*, vol. 61, no 23–24, p. 4639–4642, set. 2007.
- [170] Y. Zhou, X. Zhou, C. Ge, W. Zhou, Y. Zhu, e B. Xu, "Branched carbon nanotube/carbon nanofiber composite for supercapacitor electrodes", *Mater. Lett.*, vol. 246, p. 174–177, 2019.
- [171] W. Ma, S. Chen, S. Yang, W. Chen, W. Weng, e M. Zhu, "Bottom-Up Fabrication of Activated Carbon Fiber for All-Solid-State Supercapacitor with Excellent Electrochemical Performance", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no 23, p. 14622–14627, 2016.
- [172] H. K. Roobottom, H. D. B. Jenkins, J. Passmore, e L. Glasser, "Thermochemical Radii of Complex Ions", *J. Chem. Educ.*, vol. 76, no 11, p. 1570, nov. 1999.
- [173] M. A. Green, A. Ho-Baillie, e H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells", *Nat. Photonics*, vol. 8, no 7, p. 506–514, 2014.
- [174] W. L. Masterton, D. Bolocofsky, e T. P. Lee, "Ionic radii from scaled particle theory of the salt effect", *J. Phys. Chem.*, vol. 75, no 18, p. 2809–2815, 1971.
- [175] A. C. Forse, C. Merlet, J. M. Griffin, e C. P. Grey, "New perspectives on the charging mechanisms of supercapacitors", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no 18, p. 5731–5744, 2016.
- [176] M. Deschamps et al., "Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR", *Nat. Mater.*, vol. 12, no 4, p. 351–358, 2013.
- [177] K. Wang, L. Liu, J. Xi, Z. Wu, e X. Qiu, "Reduction of capacity decay in vanadium flow batteries by an electrolyte-re flow method", *J. Power Sources*, vol. 338, p. 17–25, 2017.
- [178] Y. Chen, X. Zhang, H. Zhang, X. Sun, D. Zhang, e Y. Ma, "High-performance supercapacitors based on a graphene-activated carbon composite prepared by chemical activation", *RSC Adv.*, vol. 2, no 20, p. 7747–7753, 2012.
- [179] E. Tee, I. Tallo, T. Thomborg, e E. Lust, "Supercapacitors Based on Activated Silicon Carbide-Derived Carbon Materials and Ionic Liquid", vol. 163, no 7, p. 1317–1325, 2016.
- [180] P. K. Adusei et al., "A scalable nano-engineering method to synthesize 3D-graphene-carbon nanotube hybrid fibers for supercapacitor applications", *Electrochim. Acta*, vol. 312, p. 411–423, 2019.
- [181] A. Hezi-Yamit et al., "Impact of polymer hydrophilicity on biocompatibility: Implication for DES polymer design", *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, vol. 90A, no 1, p. 133–141, jun. 2009.

- [182] L. A. De Souza et al., "Inclusion complex between cisplatin and single-walled carbon nanotube: An integrated experimental and theoretical approach", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 447, p. 38–44, 2016.
- [183] S. Osswald, M. Havel, e Y. Gogotsi, "Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy", *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, no 6, p. 728–736, jun. 2007.
- [184] P. F. R. Ortega et al., "Thermodynamic Study of Methylene Blue Adsorption on Carbon Nanotubes Using Isothermal Titration Calorimetry: A Simple and Rigorous Approach", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, no 2, p. 729–737, 2017.
- [185] K. S. W. Sing e J. Rouquerol, *8 Assessment of Mesoporosity*, vol. 270. 2014.
- [186] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- [187] Y. Hu, D. Li, P. Tang, Y. Bin, e H. Wang, "Comparative study of structure, mechanical and electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotube buckypapers prepared by different dispersion media", *Mater. Des.*, vol. 184, p. 0–9, 2019.
- [188] H. Chen, J. Di, Y. Jin, M. Chen, J. Tian, e Q. Li, "Active carbon wrapped carbon nanotube buckypaper for the electrode of electrochemical supercapacitors", *J. Power Sources*, vol. 237, p. 325–331, set. 2013.
- [189] M. H. O. Rashid et al., "Synthesis, properties, water and solute permeability of MWNT buckypapers", *J. Memb. Sci.*, vol. 456, p. 175–184, 2014.
- [190] P. Mayuri, P. Nallepalli, K. Vijayakrishna, e A. Senthil Kumar, "Tuning Poly(ionic liquid) as a Facile Anion (Hexacyanoferrate(III) ion) Exchanger after Being Adsorbed on Graphitic Nanomaterial and Its Versatile Electrocatalytic Oxidation of Ascorbic Acid", *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no 32, p. 19637–19648, 2019.
- [191] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, e L. C. Qin, "Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no 39, p. 17615–17624, 2011.

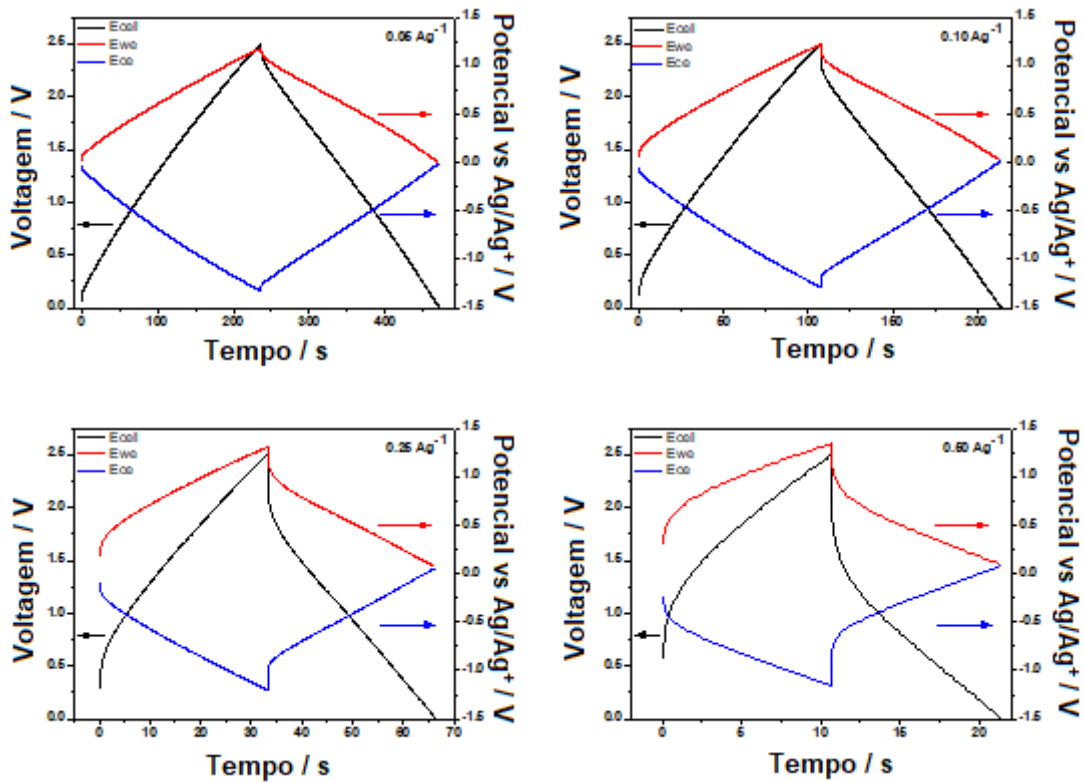
8. Anexos

A. Anexos do Capítulo 3

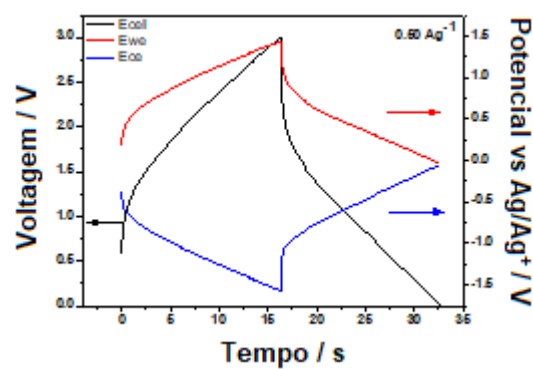
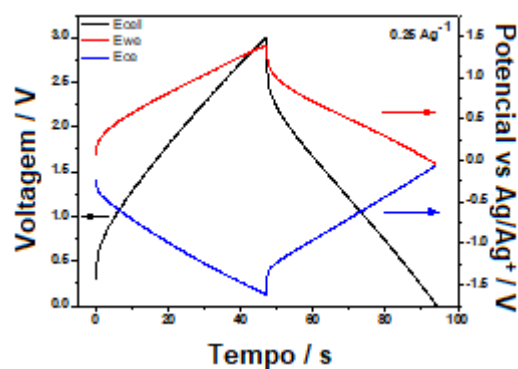
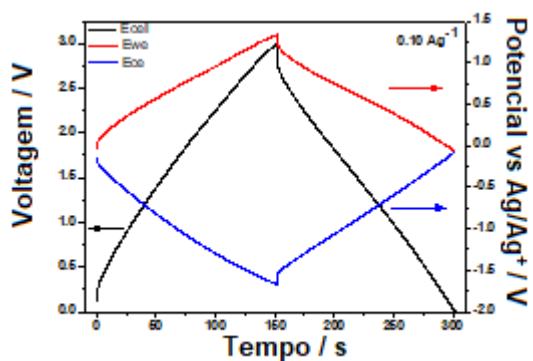
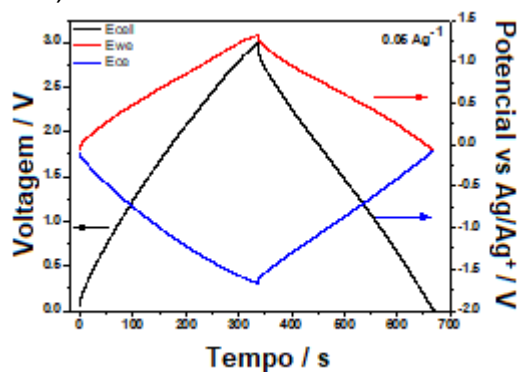
Figura A1: Curvas galvanostáticas das células construídas com diferentes materiais de carbono e [BDMI] [TFSI] em diferentes janelas de potencial eletroquímico a) 2,5 V, b) 3,0 V, c) 3,2 V e d) 3,5 V, nas densidades de corrente de 0,05, 0,10, 0,25 e 0,50 Ag^{-1} .

CNT|[BDMI][TFSI]|CNT

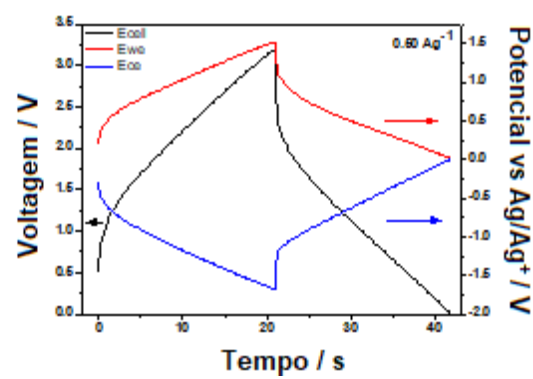
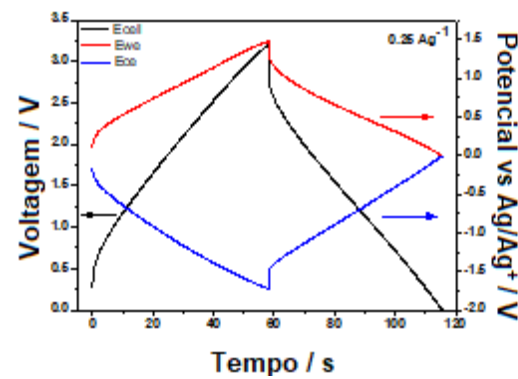
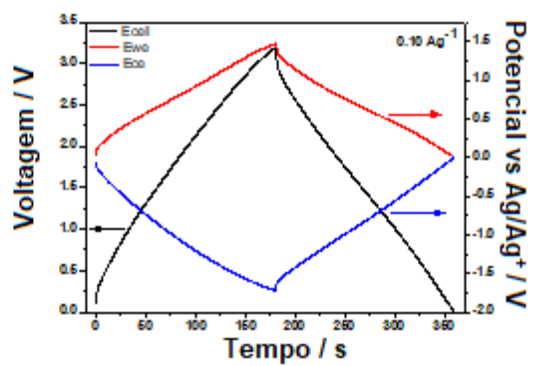
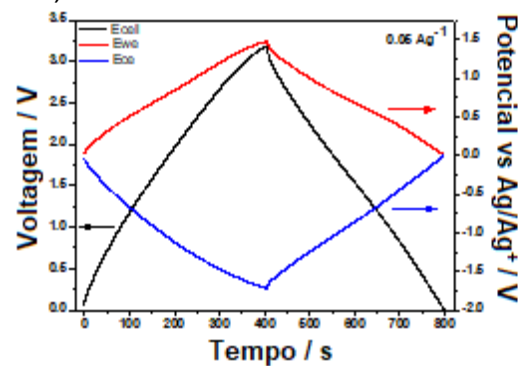
a) 2.5 V



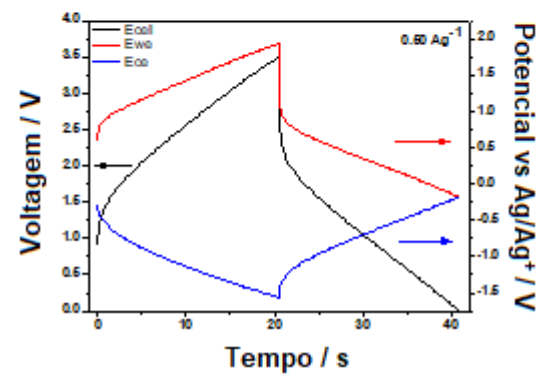
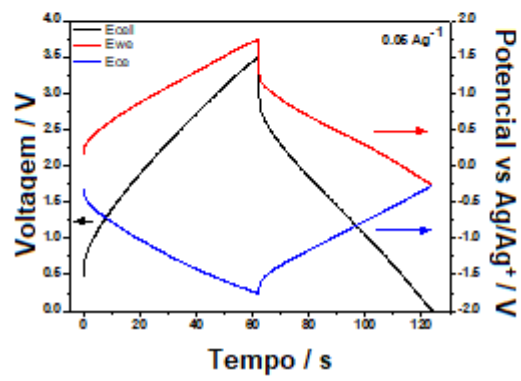
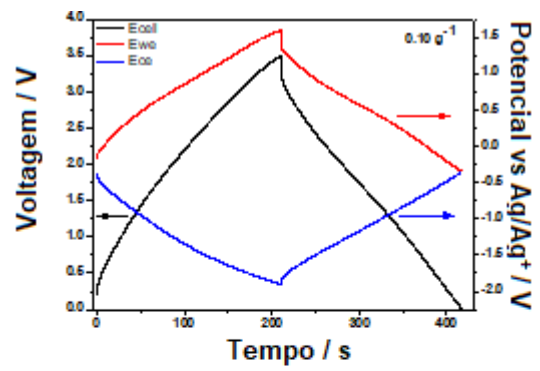
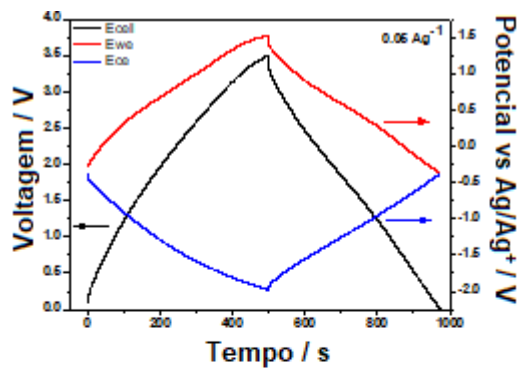
b) 3.0 V



c) 3.2 V

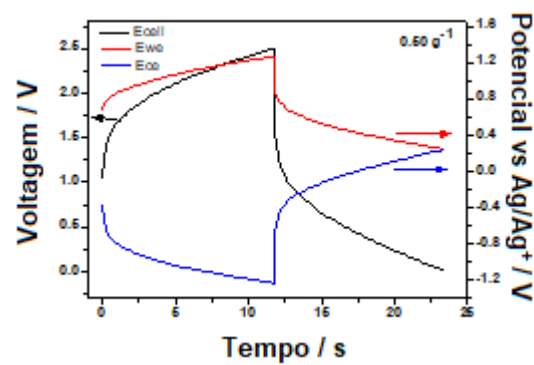
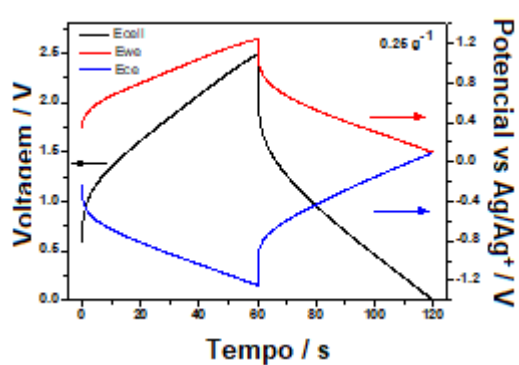
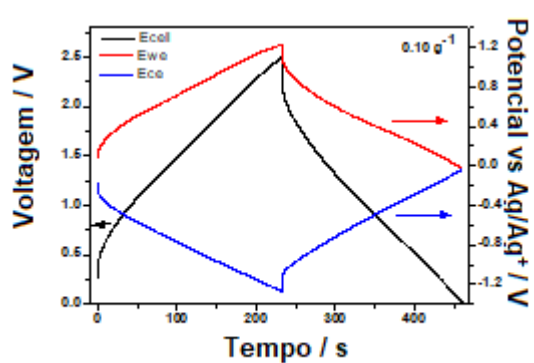
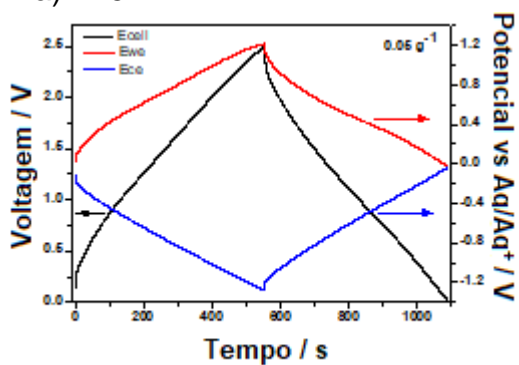


d) 3.5 V

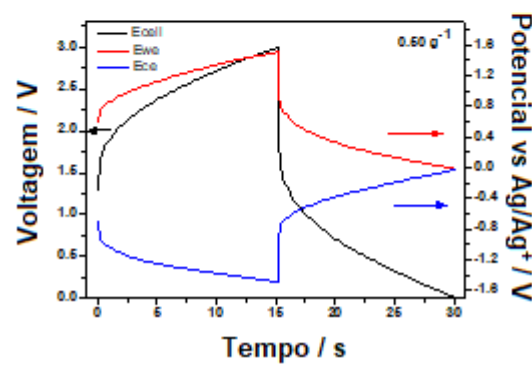
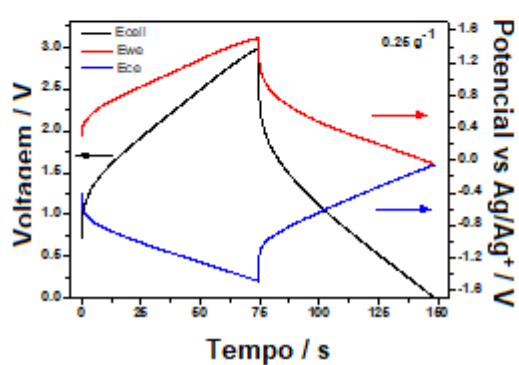
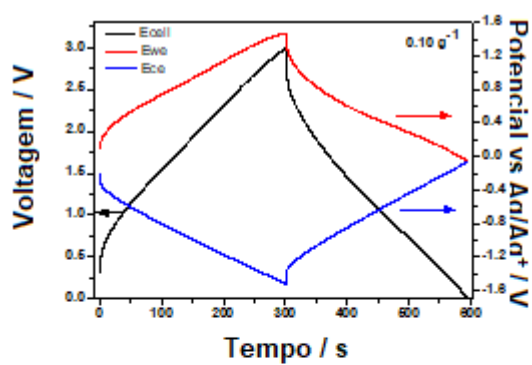
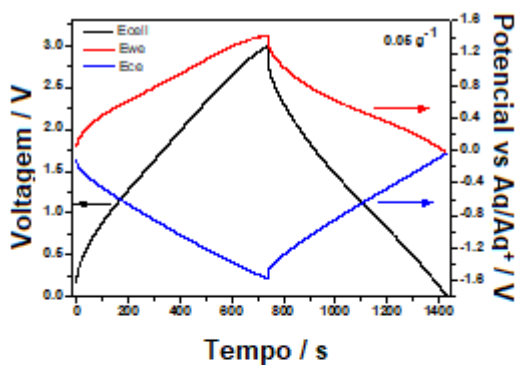


CA[[BDMI]][TFSI]]CA

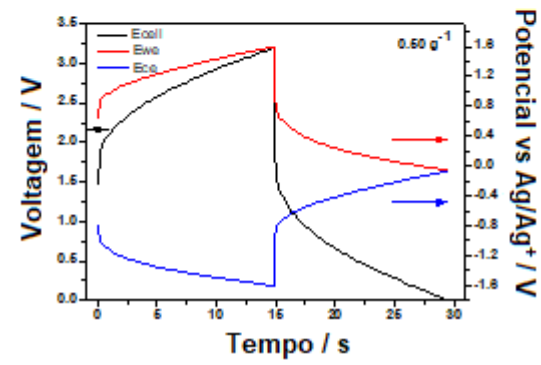
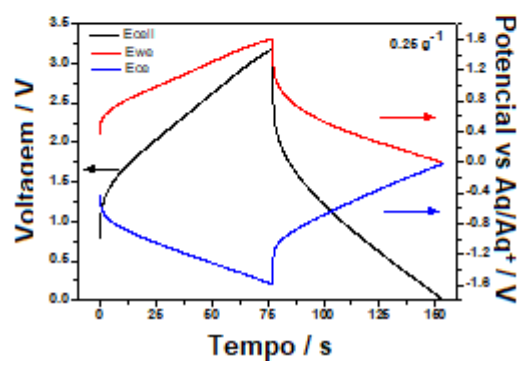
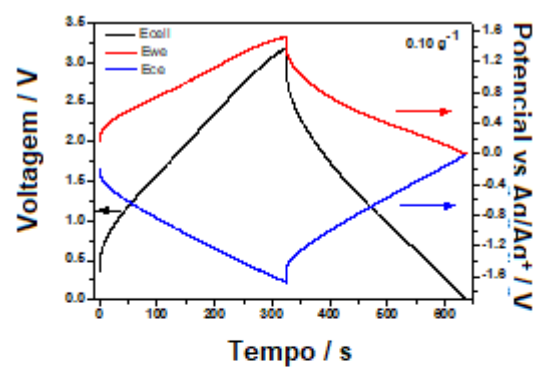
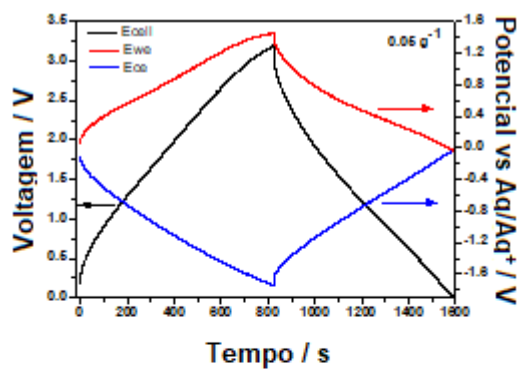
a) 2.5 V



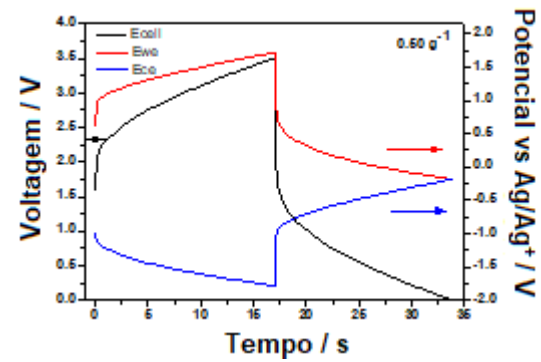
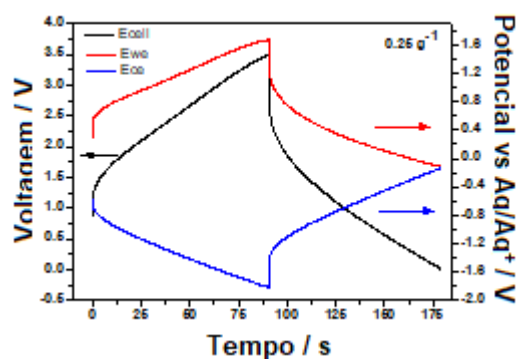
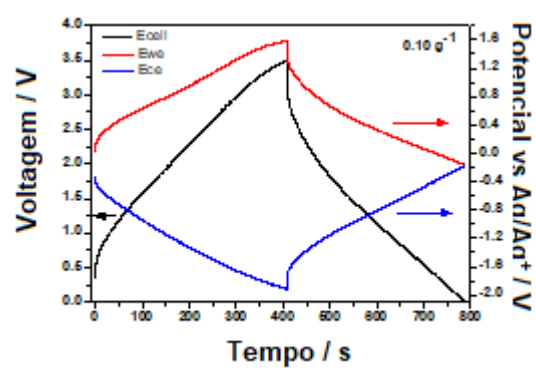
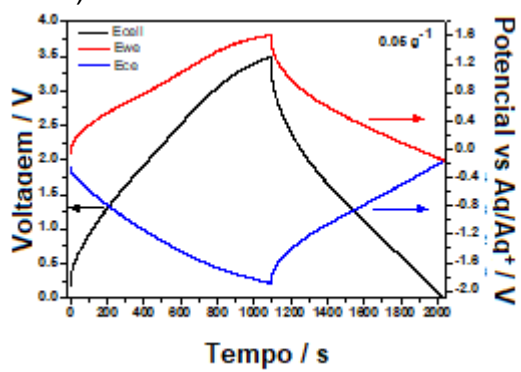
b) 3.0 V



c) 3.2 V

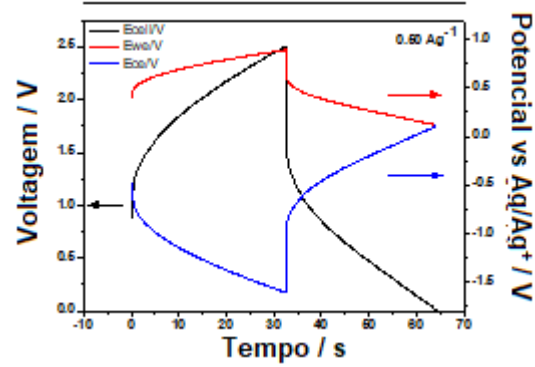
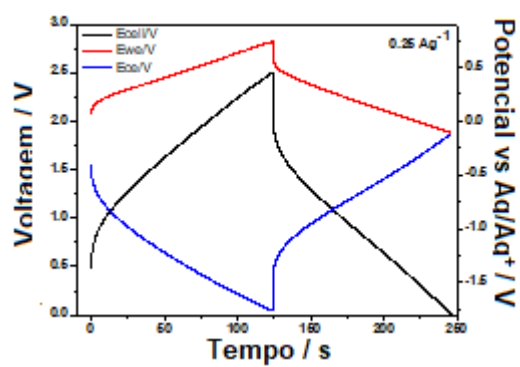
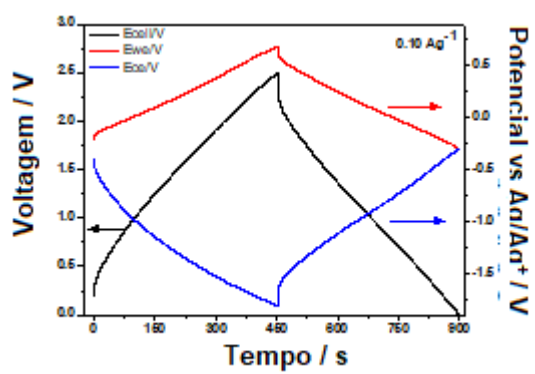
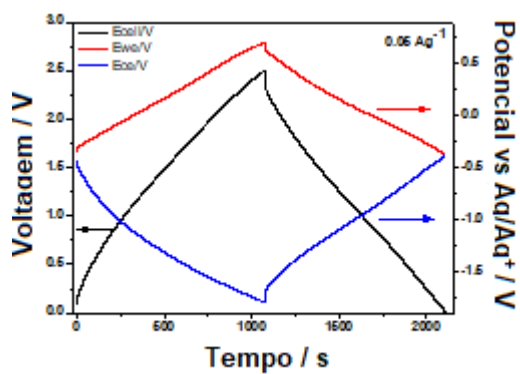


d) 3.5 V

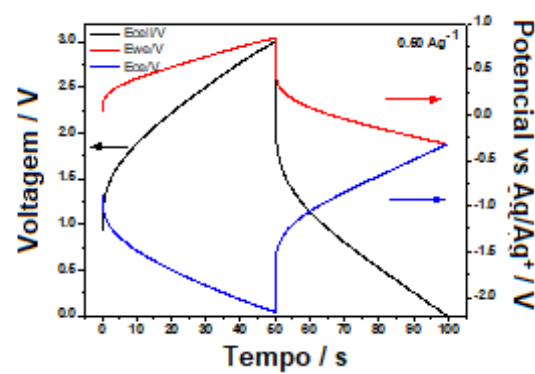
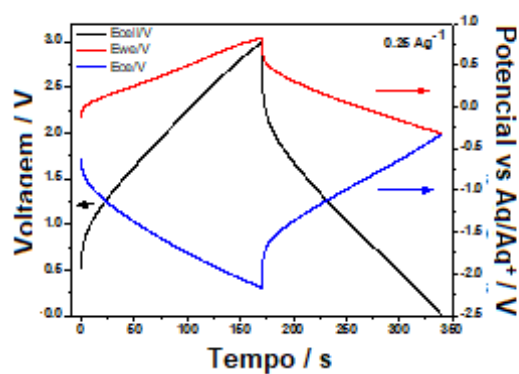
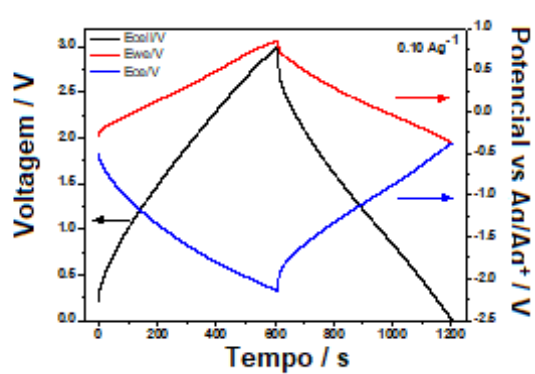
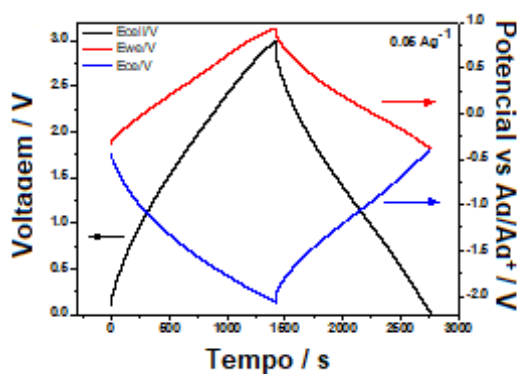


MESO||[BDMI][TFSI]||MESO

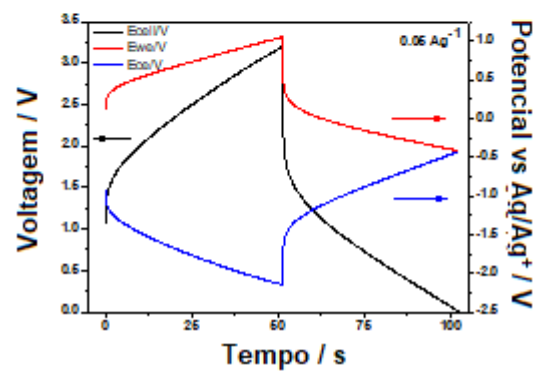
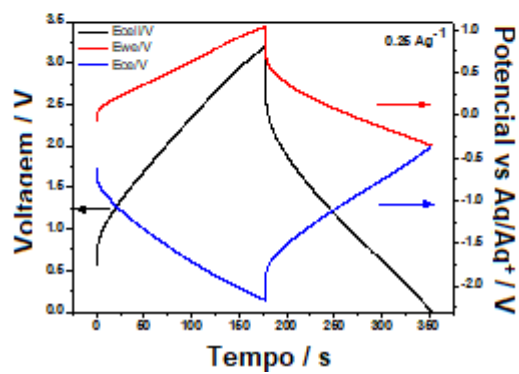
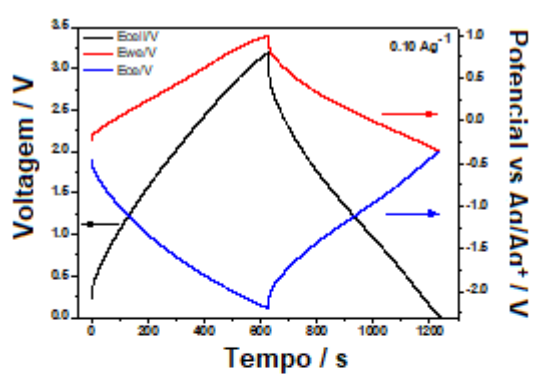
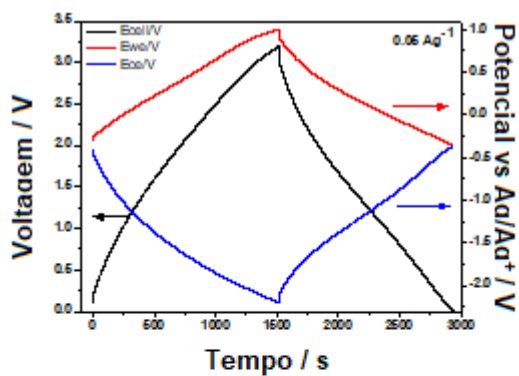
a) 2.5 V



b) 3.0 V



c) 3.2 V



d) 3.5 V

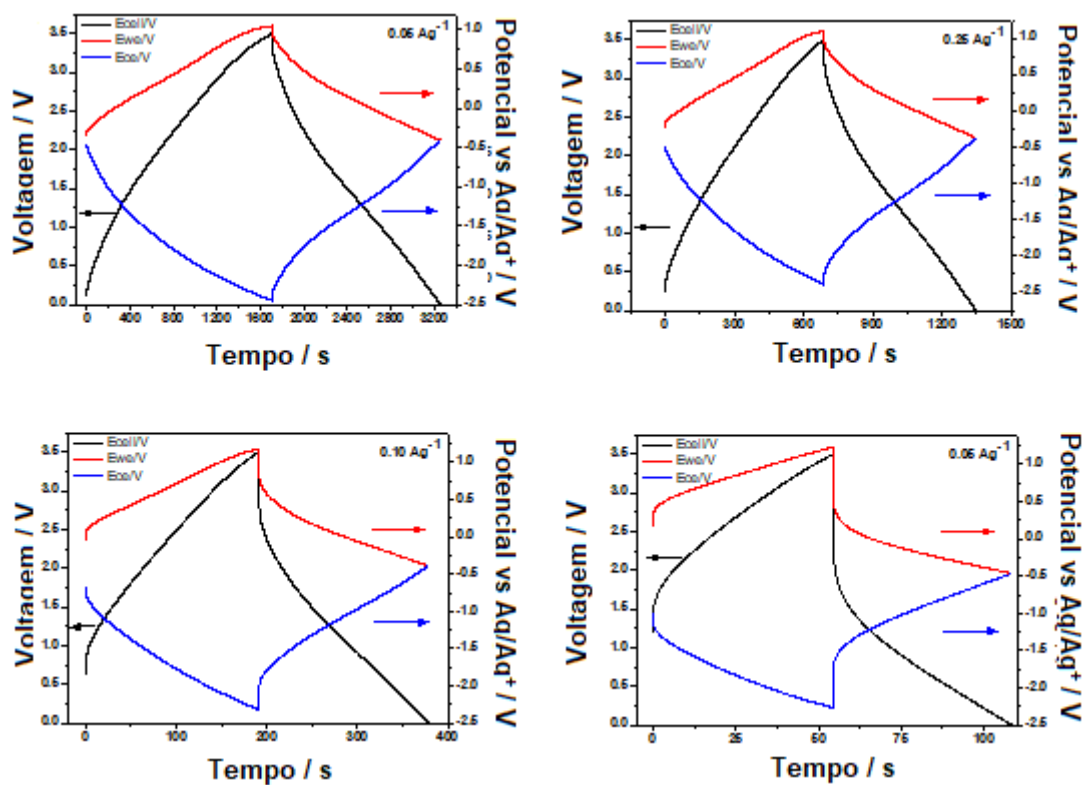
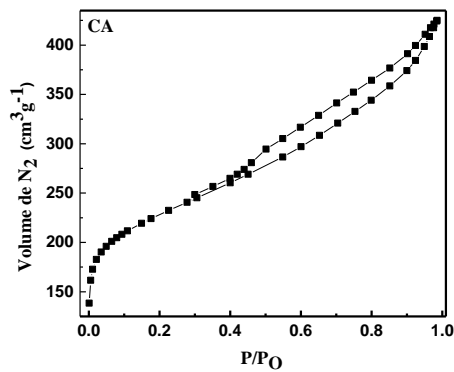
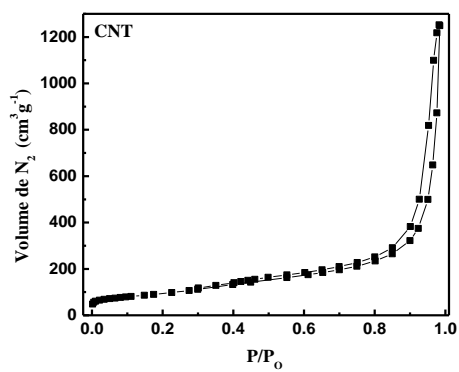


Figura A2: Isotermas de adsorção / dessorção dos diferentes materiais de carbono.



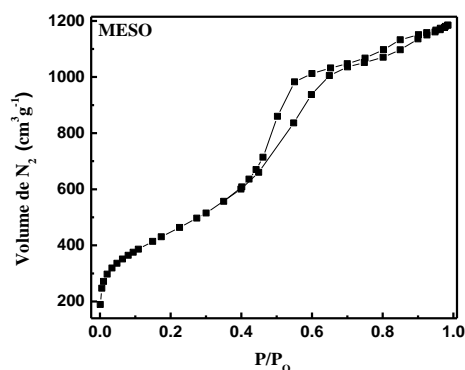


Tabela A1: Evolução dos parâmetros eletroquímicos com a ciclagem para os SCs operando a $0,25 \text{ A g}^{-1}$ e $\epsilon > 97\%$.

	Cycle	$C_{\text{cell}} / \text{F g}^{-1}$	$E / \text{W h kg}^{-1}$	$P / \text{W kg}^{-1}$	$EE / \%$	ESR / Ω
CNT 1 M H ₂ SO ₄ CNT	1	5.1	0.7	120.1	90.2	1.4
	1000	4.7	0.6	116.7	88.8	1.8
	2000	4.7	0.6	116.4	89.1	1.8
	3000	4.6	0.6	116.2	89.7	1.7
	4000	4.5	0.6	115.9	89.9	1.7
	5000	4.5	0.6	115.7	90.1	1.6
CNT [TEA][BF ₄]/ACN CNT	1	4.5	2.8	261.9	87.3	4.4
	1000	4.2	2.7	261.8	83.8	4.7
	2000	4.1	2.6	264.2	85.6	4.5
	3000	4.1	2.6	264.1	85.8	4.4
	4000	4.0	2.6	263.8	85.8	4.4
	5000	4.0	2.6	263.0	85.9	4.4
CNT [BDMI][TFSI] CNT	1	3.8	3.9	285.7	60.8	31.8
	1000	3.3	3.3	279.7	57.7	32.7
	2000	3.3	3.3	267.2	55.1	33.0
	3000	3.4	3.4	267.7	55.6	33.0
	4000	3.5	3.3	268.8	56.0	32.4
	5000	3.5	3.4	267.9	55.6	32.9
MESO [BDMI][TFSI] MESO	1	11.4	10.6	232.2	49.2	48.9
	1000	10.7	10.0	239.2	46.7	48.4
	2000	10.7	9.2	226.3	43.4	59.2
	3000	9.1	7.5	216.6	40.6	66.9
	4000	8.5	6.8	213.9	39.6	69.7
	5000	7.7	6.0	206.7	38.2	74.3
CA [BDMI][TFSI] CA	1	6.3	5.2	219.3	40.7	59.2
	1000	3.8	2.7	194.0	34.6	76.0
	2000	3.6	2.5	191.9	37.5	75.9

3000	3.7	2.7	195.5	34.9	72.9
4000	3.5	2.5	192.1	35.0	74.4
5000	3.5	2.6	193.2	34.9	73.6

B. Anexos do Capítulo 4

Figura B1: Microscopias eletrônicas de varredura de (a) MWCNT, (b e c) FWCNT, (d) RGO e (e e f) MESO.

